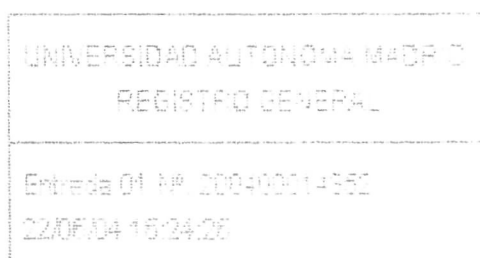




Facultad de Ciencias

Hidrogeoquímica convencional e isotópica de las aguas carbónicas en la Península Ibérica



Memoria presentada por

RAMON REDONDO ORTEGA

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas
por la Universidad Autónoma de Madrid
Madrid, 2004



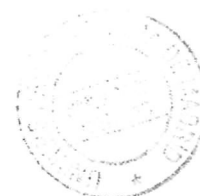
Hidrogeoquímica convencional e isotópica de las aguas carbónicas en la Península Ibérica

Memoria presentada por

RAMON REDONDO ORTEGA

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas
por la Universidad Autónoma de Madrid
Madrid, 2004

Director de Tesis:
Prof. Javier González Yélamos
Dpto. Química Agrícola, Geología y Geoquímica
Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de Madrid



AGRADECIMIENTOS

Con estas líneas deseo expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas que de una u otra manera han hecho posible la realización de esta tesis. A algunas de ellas no las cito explícitamente, pero están en mis recuerdos.

En primer lugar debo dar las gracias a mi Director de Tesis, Dr. Javier González Yélamos, sin cuyo apoyo no hubiera podido llevarla a cabo. Javier me ha infundido siempre ánimos y me ha dirigido y ayudado cuando lo ha requerido el desarrollo del trabajo.

Agradezco al Dr. José Gumuzzio la oportunidad de iniciarme en la investigación al finalizar mi licenciatura y su ayuda a encaminar mi carrera profesional. Vaya también mi agradecimiento al Dr. Jaime Cuevas y el Dr. Leguey por la oportunidad de poder continuar con una beca en la Universidad y seguir en un laboratorio. También guardo agradecimiento para mis compañeros de Investigación Básica del Ciemat, donde pude trabajar un tiempo en radioquímica, campo que abandoné por los isótopos estables en la UAM. En este campo pude dar los primeros pasos contando con la inestimable ayuda del Dr. Luis Araguás y el Dr. Clemente Recio.

Deseo agradecer al Dr. Igarashi y al Dr. Pérez su ayuda en los inicios del estudio. A Manuel Antunes su asistencia durante los muestreos en Portugal. A la empresa Aguas de Cabreiroá, que abrió sus puertas desinteresadamente para desarrollar algunos trabajos; especialmente a Plácido Rodríguez, químico de la empresa, su amabilidad y paciencia al tomar numerosos datos y muestras. A Marifé Díaz, del CEDEX, la medida de algunos análisis de tritio y al Dr. Mas Pla sus comunicaciones personales.

Esta investigación ha dispuesto de un cierto soporte económico en conjunción con el Proyecto HID96-1309 de la CICYT, a la cual se le agradece el apoyo, así como al Investigador Responsable de ese proyecto, Dr. Fermín I. Villarroya Gil.

En la fase final de la preparación de esta tesis me han ayudado mucho el Dr. Julio Barea y Pedro Moratilla. También Fran, Jaime, Raquel, Juan, Javi, José Angel y Ramón entre otros, me echaron una mano en momentos complicados del trabajo y en las tareas del laboratorio de isótopos.

El SIDI me ha dado facilidades para seguir formándome y desarrollar algunos de los trabajos de la tesis. Deseo también agradecer su apoyo a mis compañeros, así como a los miembros del Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica.

Y para terminar, estoy en deuda con la paciencia y ánimos de Pilar y de Paula, a quienes últimamente he tenido que escamotear parte del tiempo familiar. A ellas les dedico muy especialmente este trabajo de investigación.

Ramón Redondo

INDICE

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES..... 1

1.1.1 Razones para una elección

1.1.2 Concepto de agua carbónica

 1.1.2 a Aguas minerales y carbónicas

 1.1.2 b Propuesta de definición de agua carbónica

 1.1.2 c Las aguas carbónicas envasadas

1.2 OBJETIVOS..... 11

1.3 METODOLOGÍA..... 12

1.3.1 Metodología general

1.3.2 Recopilación de información previa en gabinete

1.3.3 Técnicas de muestreo y analítica

 Análisis in situ y muestreo para calidad química convencional

 Muestreo y análisis isotópicos

1.3.4 Tratamiento, análisis e interpretación de datos

1.4 ANTECEDENTES..... 24

CAPÍTULO 2
MARCO GEOLÓGICO E HIDROGEOLÓGICO

2.1 NOROESTE DE LA PENÍNSULA IBÉRICA..... 27

2.1.1 Introducción

2.1.2 Área Verín-Chaves-Pedras Salgadas

2.1.3 Grupo Mondaríz-Melgaço-Moncao

2.2 HERVIDEROS DE CAMPO DE CALATRAVA..... 34

2.2.1 Introducción

2.2.2 Marco geológico

2.2.3 Marco hidrogeológico

2.2.4 El fenómeno de El Chorrón

 2.2.4 a Introducción

 2.2.4 b Geología de la cuenca Granátula-Moral de Calatrava

 2.2.4.c Características de El Chorrón

 2.2.4.d Comentarios al fenómeno de El Chorrón

| | |
|--|-----------|
| 2.3 AGUAS CARBÓNICAS EN ANDALUCÍA..... | 48 |
| 2.3.1 Introducción | |
| 2.3.2 Aguas carbónicas en Sierra Morena | |
| 2.3.3 La Fuente de la Huerta (Botija, Cáceres) | |
| 2.3.4 Aguas carbónicas en Sierra Nevada | |
| 2.4 LOS GASES EN EL ACUÍFERO ALTO GUADALENTÍN..... | 55 |
| 2.4.1 Introducción | |
| 2.4.2 Marco Geológico | |
| 2.4.3 Características Hidrogeológicas | |
| 2.4.4 Las aguas de Los Guiraos | |
| 2.5 LOS HERVIDEROS DE COFRENTES..... | 60 |
| 2.6 FUENTES PICANTES EN CATALUÑA..... | 61 |
| 2.6.1 Introducción | |
| 2.6.2 Marco geológico general | |
| 2.6.3 Aguas carbónicas en las Caldas de Malavella | |
| 2.6.4 Fuentes Picantes en Gerona | |
| 2.6.5 Los granitos de las Gabarras y las Guillerías | |
| 2.6.6 Grupo de aguas Amer-San Gregorio | |
| 2.6.7 Aguas de Vilajuiga y Argenton | |
| 2.7 ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LA GEOLOGÍA E HIDROGEOLOGÍA..... | 75 |
| 2.7.1 Análisis geológico | |
| 2.7.2 Análisis Hidrogeológico | |
| 2.7.3 El origen de las aguas carbónicas de la Península Ibérica | |
| 2.7.3a Condiciones de aparición de las surgencias | |
| 2.7.3b Relación entre las aguas carbónicas y el vulcanismo reciente | |
| 2.7.4 El caso de Vilajuiga | |

CAPÍTULO 3

HIDROQUÍMICA CONVENCIONAL

| | |
|--|-----------|
| 3.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS..... | 84 |
| 3.1.1 Introducción | |
| 3.1.2 Las especies de carbono inorgánico en las aguas | |
| 3.1.3 Variaciones del equilibrio carbónico en función del pH, T y pCO ₂ | |
| 3.1.4 Solubilidad de los carbonatos en sistemas carbónicos | |
| 3.1.5 Condiciones redox de las aguas carbónicas | |
| 3.1.6 Comportamiento gaseoso de las aguas carbónicas | |

| | |
|---|------------|
| 3.2 CONTROL DE CALIDAD DE LOS DATOS HIDROQUÍMICOS | 96 |
| 3.3 ESTUDIO DE LAS VARIABLES INESTABLES..... | 98 |
| 3.4 FACIES HIDROQUÍMICAS | 102 |
| 3.4.1 Análisis general | |
| 3.4.2 Galicia y Norte de Portugal | |
| 3.4.3 Campos de Calatrava | |
| 3.4.4 Aguas carbónicas en la España meridional | |
| 3.4.5 Aguas carbónicas catalanas | |
| 3.5 MODELOS HIDROGEOQUÍMICOS CONCEPTUALES..... | 109 |
| 3.5.1 Introducción | |
| 3.5.2 Modelo hidrogeoquímico para las <i>hard rocks</i> | |
| 3.5.3 Modelo hidrogeoquímico de las aguas carbónicas en rocas sedimentarias | |
| 3.5.4 Modelo conceptual para las aguas carbónicas de Campos de Calatrava | |
| 3.6 HIDROGEOQUÍMICA DE LOS GASES EN LAS AGUAS PENINSULARES..... | 111 |

CAPÍTULO 4 HIDROGEOQUÍMICA ISOTÓPICA

| | |
|---|------------|
| 4.1 INTRODUCCION | 116 |
| 4.2 CONTROL DE CALIDAD DE LOS DATOS ISOTÓPICOS..... | 117 |
| 4.2.1 δD_{VSMOW} y $\delta^{18}O_{VSMOW}$ | |
| 4.2.2 $\delta^{13}C_{PDB}$ (en CID y gases) | |
| 4.2.3 $\delta^{15}N_{aire}$ (en gases) | |
| 4.2.4 Tritio | |
| 4.2.4 $^4He/^3He$ y ^{20}Ne | |
| 4.3 ISÓTOPOS ESTABLES DE OXÍGENO E HIDRÓGENO | 119 |
| 4.3.1 Análisis de la relación $\delta^{18}O - \delta D$ | |
| 4.3.2 Variaciones acusadas de la línea de aguas mundiales: Hervideros de Cofrentes | |
| 4.3.3 Variación temporal del $\delta^{18}O$ y δD en las aguas de Cabreiroá | |
| 4.4 EL ^{13}C EN LAS AGUAS CARBÓNICAS NATURALES. FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 127 |
| 4.4.1 Introducción | |
| 4.4.2 El ^{13}C en las aguas carbónicas de la Península Ibérica | |
| 4.4.3 Utilización de ^{13}C en el control de calidad de las aguas carbónicas naturales | |
| 4.5 ISÓTOPOS ESTABLES DEL NITRÓGENO | 140 |

| | |
|---|------------|
| 4.6 ISÓTOPOS ESTABLES DE HELIO Y ARGÓN..... | 142 |
| 4.7 DATACIÓN CON TRITIO | 148 |
| 4.8 RADIATIVIDAD NATURAL DE LAS AGUAS CARBÓNICAS | 150 |
| 4.9 LAS AGUAS CARBÓNICAS COMO INDICADORES DE ACTIVIDAD SISMO-TECTÓNICA | 154 |

CAPÍTULO 5

AGUAS CARBÓNICAS DEL MUNDO

5.1 AGUAS CARBÓNICAS SELECTAS DEL MUNDO.....158

5.1.1 Francia

5.1.1a Perrier

5.1.1b Vichy Celestins y Saint Yorre

5.1.1c Badoit

5.1.1d Royat

5.1.2 Región volcánica de las Ardenas

5.1.2a Spa (Bélgica)

5.1.2b Bru (Chevron, Bélgica)

5.1.2c Apollinaris (Alemania)

5.1.2d Gerolsteiner (Alemania)

5.1.3 Otras aguas carbónicas europeas

5.1.3a Claudia (Italia)

5.1.3b Karlovy Vary (Krusné Hory Rift, Rep. Checa)

5.1.3c Frantiskovy Lázně (Rep. Checa)

5.1.3d Buzias (Rumanía)

5.1.3e Narzan (Rusia)

5.1.4 Aguas carbónicas en otros continentes

5.1.4a Saratoga (EE.UU.)

5.1.4b Salton Sea (EE.UU.)

5.1.4c Daylesford (Australia)

5.2 ANÁLISIS COMPARATIVO CON LAS AGUAS DE LA PENÍNSULA IBÉRICA182

5.3 DISTRIBUCIÓN MUNDIAL DE LAS MANIFESTACIONES CARBÓNICAS.....184

5.3.1 Introducción: El atlas previo de Barnes et al. (1978)

5.3.2 Europa

5.3.3 América

- 5.3.4 África
- 5.3.5 Asia y Oceanía

5.4 HIDROQUÍMICA DE LAS AGUAS CARBÓNICAS DEL MUNDO189

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES193

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFÍA198

ANEXOS

**ANEXO I: INVENTARIO DE PUNTOS DE AGUAS CARBÓNICAS DE LA
PENÍNSULA IBÉRICA**

**ANEXO II: ANÁLISIS QUÍMICOS DE AGUAS CARBÓNICAS DE LA
PENÍNSULA IBÉRICA**

**ANEXO III: ANÁLISIS ISOTÓPICOS DE AGUAS CARBÓNICAS DE LA
PENÍNSULA IBÉRICA**

**ANEXO IV: INVENTARIO DE OTROS POSIBLES PUNTOS DE AGUAS
CARBÓNICAS DE LA PENÍNSULA IBÉRICA**

ANEXO V: ANÁLISIS QUÍMICOS DE AGUAS CARBÓNICAS DEL MUNDO



FUENTE AGRIA DE FIRGAS

1. INTRODUCCIÓN

“Cuando podáis medir aquello de lo que habláis y expresarlo en cifras, sabéis algo; pero, si no podéis medirlo ni expresarlo en cifras, vuestro conocimiento es escaso. Puede ser que hayáis dado el primer paso hacia el conocimiento científico, pero no estáis en ningún caso en el estadio de la ciencia, cualquiera que sea el objeto de vuestros estudios”

LORD KELVIN, Popular Lectures and Adresses, Vol. I, p. 73

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

1.1.1 Razones para una elección

La primera cuestión que se puede plantear el lector de esta tesis es el porqué de la elección de aguas carbónicas y no otros tipos de aguas subterráneas minerales como sulfhídricas, ferruginosas, sulfatadas o simplemente las que caen bajo el adjetivo de termales.

Hay una primera respuesta directa, condición necesaria para el planteamiento de cualquier tesis doctoral: no existe (o no hemos encontrado) ningún trabajo previo que tratase la temática de las aguas subterráneas carbónicas en el conjunto de una gran región. La elección concreta de la Península Ibérica viene definida por la proximidad espacial con el centro donde se desarrolla la investigación. Pero además subyace otra razón: en los 600.000 km² de nuestra península se encuentra una gran diversidad geológica e hidrogeológica que a la vez provoca distintos ámbitos de aparición de manifestaciones de aguas carbogaseosas.

Estas dos razones expuestas ya serían por sí mismas, en nuestra modesta opinión, suficientes para merecer el planteamiento de esta tesis. Pero además existen otras razones que afectan a la elección:

1.- Abundancia de información analítica sobre las aguas carbónicas en trabajos previos, generalmente de ámbito local. Dentro del conjunto de las aguas minerales, las aguas de tipo carbogaseoso han sido y son más estudiadas que otras facies hidroquímicas. Esto obedece en parte a una motivación económica. Tras la crisis de la balneoterapia, en la primera mitad del siglo XX, muchas aguas minerales continúan su actividad económica simplemente como aguas envasadas de mesa. Entre estas, una buena cuota corresponde a las carbónicas. Incluso en países como Alemania, agua carbónica es casi sinónimo de agua mineral envasada. Este factor, por citar un ejemplo, no se da con las aguas minerales purgantes altamente salinas, que no tienen viabilidad económica como agua mineral natural envasada.

Otra razón por la que existen numerosos estudios previos sobre aguas carbónicas hace referencia a la evaluación y explotación de recursos geotérmicos y a su utilidad para alcanzar un mejor conocimiento en los riesgos de la actividad volcánica y posiblemente la sísmica. La relación que en ciertos casos se establece entre aguas termales y carbónicas ha llevado al estudio de estas aguas en los proyectos de investigación geotérmica. La analítica de los gases emitidos directamente en zonas de actividad volcánica, o bien transmitidos en el seno del agua subterránea, es una técnica de rutina para los vulcanólogos e incluso se plantea la posibilidad de que sirvan también como un precursor de movimientos sísmicos.

2.- Las aguas carbónicas tienen una calidad química peculiar. A primera vista parecería que tan sólo son aguas con altos contenidos en carbono inorgánico, simples facies bicarbonatadas. Sin embargo, los resultados de este estudio nos muestran un amplio abanico de posibilidades. En los acuíferos ibéricos se encuentran aguas carbónicas de todo tipo de facies hidroquímicas: bicarbonatadas, sulfatadas, cloruradas, sódicas y cálcicas. Esto es indicativo de una rica variedad de procesos hidrogeoquímicos, que en principio es mayor que lo que acontece, por ejemplo, en un acuífero calizo karstificado, que de partida tiene únicamente aguas bicarbonatadas cálcicas producidas por disolución de rocas carbonatadas.

3.- La preocupación ambiental, a causa del posible efecto invernadero provocado por las emisiones de CO₂, ha generado un interés especial en el ciclo natural del carbono. Hay una tendencia clara a intentar cuantificar y comprender el papel que realiza cada uno de los componentes de este ciclo, donde todavía existen importantes lagunas de conocimiento. Para cuantificar el efecto invernadero del CO₂ se necesita recurrir a modelos muy ajustados, en los que parece que la emisión del CO₂ desde la geosfera a la superficie habría sido inicialmente infravalorada. Seguro que todo nuevo conocimiento en esta línea será bienvenido y esperamos que esta tesis sea un nuevo granito de arena para esa mejor valoración de los intrincados procesos del ciclo natural del carbono.

En este contexto de altas emisiones industriales de CO₂ y su aparente influencia sobre un calentamiento global, en los últimos años se está avanzando decididamente en el diseño de sistemas de almacenamiento profundo (“secuestro”) de CO₂. Esta actividad, aunque se está llevando a cabo principalmente desde un punto de vista ingenieril, está dando lugar en este momento a un gran número de publicaciones científicas que tratan aspectos básicos del CO₂, desde su comportamiento físico-químico hasta su estabilidad a largo plazo en trampas geológicas.

4.- Las aguas carbónicas entran en el grupo de las consideradas como medicinales, de manera que suelen tomarse medidas para que no se vean influidas por las actividades antrópicas. Además son aguas de circulación profunda que, *per se*, ya se encuentran más protegidas de una posible polución que el común de las aguas subterráneas. Aceptablemente podemos suponer que se trata de aguas cuya calidad química está inalterada por procesos antrópicos de mezcla y que ésta es el resultado únicamente de procesos geoquímicos naturales.

En España, los manantiales carbónicos importantes se han explotado frecuentemente con el establecimiento de balnearios y baños, sobre todo cuando la fuente presentaba termalismo y un caudal suficiente. Pero en nuestro país, la balneoterapia nunca ha gozado del prestigio que tiene en los países centroeuropeos. Con el tiempo muchos de estos balnearios han desaparecido, a veces junto a los propios manantiales, perdurando, en el mejor de los

casos, los edificios abandonados o en estado ruinoso. Este ha sido el destino del Balneario El Requejo (Villaza), Cabreiroá y Candelías en Galicia, de San Hilario Sacalm en Cataluña, de los Baños del Emperador, La Fuensanta, Las Tiñosas, San Joaquín, etc. en La Mancha y de Santa Elisa (Villaharta) en Andalucía, entre otros. Solamente perduran activos los Balnearios carbónicos de Vichy y Prats, Cofrentes, Sousas, Mondariz, Cervantes y Marmolejo. En el norte de Portugal el balneario de Vidago se ha mantenido contando con lujosos hoteles y con numerosos bañistas extranjeros. Así pues, la mayoría de los balnearios carbónicos españoles han cesado su actividad, sobre todo durante la primera mitad del siglo XX, coincidiendo con la crisis general de la balneoterapia (Sánchez Ferré, 1996). No obstante, desde finales del siglo XX se nota un repunte en el prestigio de la balneoterapia, lo que ha propiciado la entrada en funcionamiento de nuevos balnearios carbónicos como, por ejemplo, Mondariz, El Peral y Cervantes.

1.1.2 Concepto de agua carbónica

1.1.2 a Aguas minerales y carbónicas

Las aguas minerales se encuentran muy difundidas por todos los rincones del globo mostrando una gama muy variada de composiciones químicas. Plinio el Viejo ya observó, con acierto, que las aguas minerales afloran tanto en las alturas de los Alpes como en el fondo del mar de la Bahía de Nápoles y de Ischia.

A muy grandes rasgos, se puede decir que un agua es considerada como mineral si cumple uno o varios de los tres siguientes supuestos:

a.- Presentar una elevada salinidad en comparación con el común de las aguas naturales. El tema a discutir sería qué límite establecer. En algunos de los estados de los EE.UU la denominación de agua mineral se aplica cuando un agua presenta un total de sólidos en disolución (TSD) superior a 500 mg/l. Es un límite opinable, quizás demasiado bajo, pero en concordancia con el espíritu pragmático que caracteriza a los habitantes de EE.UU.

b.- Presentar una elevada temperatura en surgencia, que contraste con la temperatura del aire. En Europa se consideraba que un agua era termal cuando simplemente presentaba una temperatura de 4 °C por encima de la temperatura media del aire. De nuevo es un criterio opinable y que supone la paradoja de que cualquier agua subterránea que circule a una profundidad de 150 m en una zona de gradiente geotérmico normal (1 °C/33 m), podrá adquirir el calificativo de termal.

c.- Contener especies minerales que aporten al agua propiedades medicinales. Con frecuencia estas especies tienen un carácter inestable (H_2S , CO_2 , etc), de ahí la necesidad de la instalación de un balneario para “tomar las aguas” justo en el momento de la surgencia.

Seguramente las aguas carbónicas adquirieron su fama de aguas minerales y medicinales principalmente a causa de este último supuesto (la presencia de altos contenidos en gas CO_2), que además conlleva una apreciación organoléptica particular:

a.- el desprendimiento espontáneo de gas en el punto de surgencia, que genera un continuo burbujeo, y de ahí el nombre popular de “hervideros” que se les da a estas manifestaciones carbónicas en la región manchega.

b.- sabor picante, ligeramente ácido o agrio, de donde proviene la calificación de “aguas picantes” en Cataluña, “agrias” o “acedas” en Andalucía y de “ácidas” en la legislación española.

Además, las aguas carbónicas también son termales en algunos casos, o al menos tienen una temperatura constante a lo largo del año.

Y por último, los altos contenidos en CO_2 le confieren a veces al agua carbónica subterránea un fuerte carácter agresivo, disolviendo con más facilidad el material del acuífero por el que discurre, tendiendo a alcanzar unos valores de salinidad altos.

Reuniendo todas estas características organolépticas (burbujeo, sabor picante o ácido, termalismo y/o constancia de temperatura) cualquier persona apreciaría que unas aguas así tienen un carácter especial. Si además, al beberlas, se aprecia que facilitan las digestiones, ya se tienen todos los elementos para que desde antaño, sin necesidad de técnicas analíticas, a las aguas carbónicas se las asignara un carácter medicinal.

Las aguas carbónicas, sobre todo las menos salinas, son apreciadas por muchos consumidores como tónico y regulador digestivo. Se ha demostrado que el equilibrio ácido-base y la acción tamponante que despliegan, facilita las digestiones pesadas y atenúa la acidez de estómago, favoreciendo en general la función digestiva. El ácido carbónico estimula además la motilidad gástrica y está fuera de duda que produce efectos diuréticos al promover la absorción de agua por parte del estómago. Usadas en baños, las burbujas de ácido carbónico ejercen una notable estimulación de la piel, tienen un efecto vasodilatador, hipotensor y relajante del sistema nervioso periférico.

Las aguas gaseosas naturales pueden contener diversos componentes gaseosos (nitrógeno, ácido sulfhídrico, etc.), pero el dióxido de carbono es el más común y el que confiere las propiedades hidroquímicas más relevantes, como por ejemplo su habitual acidez. En algunos países como Alemania, el hecho de que un agua sea mineral o minero-medicinal es casi equivalente a que sea carbónica, que son las aguas minerales más apreciadas. Algo similar ocurre en Rusia, y así Ivanov (1982) señala que los tipos fundamentales de aguas minerales se deben caracterizar por su composición gaseosa, siendo éste el índice más importante de las condiciones geoquímicas de formación en opinión del citado autor.

El CO_2 es el ácido débil más importante que se presenta en el agua y se encuentra virtualmente en todas las aguas naturales. Sus productos de ionización, bicarbonato HCO_3^- y carbonato CO_3^{2-} , tienen una enorme influencia sobre la química de las aguas y por su importancia, el equilibrio $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ suele constituir un capítulo específico en los textos de hidroquímica. Pese a ello, en la literatura científica no son frecuentes las definiciones claras basadas en criterios cuantitativos que den lugar a una clasificación *senso stricto* de las aguas carbónicas. Las clasificaciones más frecuentes son las relacionadas con la producción de las aguas minerales y las normas asociadas.

El Internacional Council of Bottled Water Assotiations (ICBWA), que agrupa empresas envasadoras de todo el mundo, no fija ningún tipo de concentración para considerar un agua como *naturally carbonated natural mineral water*. Este organismo simplemente define al agua carbónica natural como aquella que presenta el mismo contenido en CO₂ que el agua original, y que este gas se debe desprender del mismo modo que en la fuente original a igualdad de condiciones de presión y temperatura: visible y espontáneamente. El ICBWA precisa que el agua envasada debe contener el CO₂ original de la fuente carbónica, aunque admite que éste sea reincorporado al agua si se extrajese durante el proceso de tratamiento y envasado (www.icwwa.org, 2003).

En Alemania, por ejemplo, se consideraba que un agua era carbónica si tenía al menos 1.000 mg/Kg de CO₂ libre. En cambio, en Italia se considera acídula si la cantidad de anhídrido carbónico es superior a 250 mg/l, denominándola agua *naturalmente gassata* o *efervescente naturale* (Bernardi et al., 1997).

El Código Alimentario español de 1957 denominaba como aguas acídulas (carbónicas) las que presentaban un contenido en CO₂ libre superior a 250 mg/l.

Los países que pertenecen a la Unión Europea han incorporado en los últimos años una normativa común en relación a las aguas envasadas (Directiva 80/777) en la que se reconoce un agua como acídula si contiene 250 mg/l de CO₂.

1.1.2 b Propuesta de definición de agua carbónica

Tomando en consideración los aspectos mostrados en el apartado anterior se propone la siguiente definición de agua carbónica (o carbogaseosa, o acídulas o ricas en CO₂), a efectos de consideración en la presente tesis doctoral:

Aguas carbónicas son aquellas aguas subterráneas con un alto contenido en especies inorgánicas de carbono en disolución, procedentes de un CO₂ de origen profundo de manera que al emerger a la superficie del terreno, ya sea por surgencias naturales o mediante sondeos, se produce un estado de desequilibrio que se manifiesta en un desprendimiento espontáneo de burbujas de gas CO₂.

En esta definición ahora queda por matizar el significado de la expresión "*CO₂ de origen profundo*".

En la revisión realizada en la literatura científica sobre aguas carbónicas con frecuencia hay una cierta confusión, o quizás mejor falta de precisión, sobre el origen del CO₂ profundo de las aguas carbónicas. Se utilizan adjetivos del tipo CO₂ profundo volcánico, magmático, intracrustal, mantélico, etc. Sin precisar más posiblemente porque tal resolución no es viable.

Personalmente optamos por utilizar siempre el término CO₂ profundo en un sentido amplio, opuesto al de un CO₂ somero, que por un lado excluye los orígenes superficiales y por otra deja abierta cualquier posibilidad de origen en profundidad de gas. En concreto, al hablar de CO₂ profundo se quiere indicar que no precedería de:

a.- del CO₂ atmosférico que disuelve el agua de las precipitaciones antes de infiltrarse en el subsuelo.

b.- del CO_2 edáfico, procedente de la descomposición del humus en el suelo o de la respiración de las raíces de las plantas y que lavan las aguas de infiltración al atravesar la zona no saturada.

c.- CO_2 mineral procedente de la disolución de rocas calizas por acción del CO_2 disuelto en a y en b.

Por el contrario, el CO_2 profundo puede tener los siguientes orígenes:

a.- Desgasificación de cámaras magmáticas asociadas a un vulcanismo reciente; las cámaras magmáticas pueden estar ubicadas en cualquier punto de la corteza.

b.- Desgasificación directa desde el manto o desde la astenosfera. Cabe suponer que el recorrido de este gas hasta la superficie se realiza a través de grandes fracturas en la corteza. En el caso de poder reconocer este origen concreto, vendría a ser el CO_2 profundo senso estricto.

c.- Descomposición de materia orgánica enterrada en cuencas sedimentarias. Aunque el CO_2 es de procedencia biológica el proceso es totalmente diferente al del CO_2 edáfico.

d.- Metamorfismo (generalmente térmico) de rocas y minerales calcáreos.

La definición propuesta presenta un inconveniente a la hora de identificar aguas carbónicas en la literatura científica. Con frecuencia se encuentran aguas con altos contenidos en especies de carbono, cuyo origen debe ser un CO_2 profundo, pero que los autores no indican explícitamente que sean carbogaseosas o que desprendan espontáneamente gas CO_2 .

Para solucionar este inconveniente y como criterio pragmático a la hora de realizar la compilación de análisis químicos de aguas a nivel mundial, se ha optado por seguir la misma propuesta que realizaron Barnes et al. (1978) en su mapa mundial de manifestaciones carbónicas: un agua es carbónica, o tiene CO_2 de origen profundo, cuando su contenido en HCO_3^- es superior (o en el entorno) de 1000 mg/l.

Este criterio es restrictivo, puesto que sabemos que existen aguas carbónicas en nuestra península con valores bajos de HCO_3^- (menos de 200 mg/l) que desprenden burbujas de CO_2 . Éstas se caracterizan por sus bajos valores de pH, de manera que el carbono inorgánico tiende a estar en forma de ácido carbónico en vez de como bicarbonato. Así pues, seguramente hay también aguas con valores de bicarbonatos muy inferiores a 1000 mg/l que tienen CO_2 de origen profundo. Por tanto, el criterio de más de 1000 mg/l de HCO_3^- sólo debe plantearse como una regla práctica: casi con toda seguridad son carbónicas todas las aguas que sobrepasan ese valor, pero en ese conjunto no están todas las que son.

1.1.2c Las aguas carbónicas envasadas

Este trabajo de investigación versa sobre la hidroquímica de aguas naturalmente carbónicas, no tiene interés la calidad química de un agua a la que se le añade uno o varios gramos por litro de CO_2 industrial. Sin embargo hay dos razones para aclarar en las líneas siguientes qué es lo que se entiende por agua carbónica envasada, al menos en el entorno de Europa y EE.UU., donde se concentra la práctica totalidad de la producción mundial de agua envasada con gas:

1.- Una buena parte de la información hidroquímica se ha obtenido a partir de la analítica indicada en los envases comerciales. Por tanto había que cerciorarse de que dicha

información analítica era representativa de la calidad química natural. En principio, no tendría mucho sentido indicar en la etiqueta la analítica de un agua carbónica sintetizada a partir de un agua destilada. Pero en el mercado norteamericano, la Administración Pública considera al agua como un alimento y se obliga a poner la información nutricional en el etiquetado de cualquier botella de agua, con afirmaciones tan obvias como el contenido de 0 % de grasas y azúcares (ver Figura 1.1).

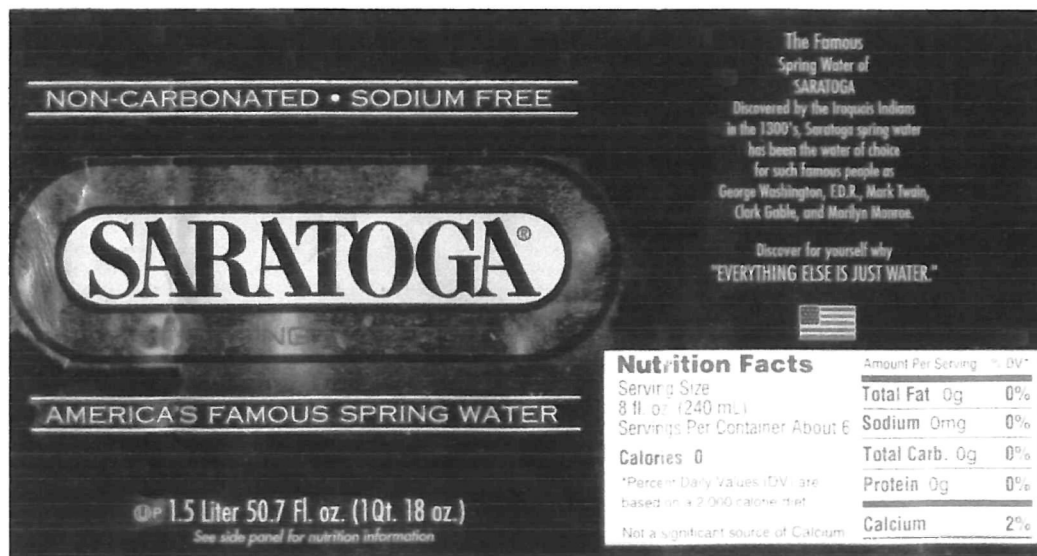


Figura 1.1 Reproducción de la etiqueta del agua carbónica norteamericana más famosa (Saratoga) que incluye la información nutricional del producto, pero no su composición química.

El principal problema de representatividad de los análisis en etiquetas surgía por las empresas que tradicionalmente tienen producción de aguas minerales carbónicas, pero que optan por envasar un agua menos salina procedente de captaciones próximas al manantial mineral primigenio e inyectarla gas industrial. En este caso se obtiene un agua etiquetada como carbónica pero cuya analítica no refleja la calidad real de un agua natural carbogaseosa. Esta no es una práctica ilegal, y en el fondo es lo que lleva años haciendo Perrier, el agua con gas envasada más famosa, tal como se verá en el capítulo 5.

A partir del “escándalo Perrier” un buen número de compañías envasadoras de aguas carbónicas ya no utilizan el propio gas del manantial carbónico. La mayoría lo eliminan y posteriormente adicionan un gas industrial purificado a fin de que no se presente el problema con benceno (u otro contaminante) asociado al CO₂ de origen profundo que sufrió Perrier y que le obligó a una retirada masiva de su producto en el mercado occidental.

2.- La segunda razón por la que se explica el significado de agua carbónica envasada es debida a que tras una recopilación de valores de isótopos en aguas carbónicas, hemos podido presentar una metodología para identificar posibles fraudes en el etiquetado de las aguas carbónicas. Se trata de un método relativamente simple, pero creemos que eficaz, que se describe en el apartado 4.4.

La información mostrada en las etiquetas pegadas a los envases comerciales es variable y dependiente de las normativas vigentes en los diferentes países donde se producen o

comercializan las aguas. La Tabla 1.1 representa una recopilación de las terminologías empleadas en etiquetas procedentes de algunos países representativos del mercado mundial.

| País | Carbónica natural o preparada | No carbónica | Ligeramente carbónica |
|--------------------------------------|---|---|---|
| Italia | Effervescente Frizzante Gassata Addizionata di CO ₂ | Naturale Non frizzante Non gassata Senza acido carbonico | Leggeramente frizzante |
| Francia | Gazeuse Pétillante Gazéifié Avec acide carbonique (añadido) | Non gazeuse Non pétillante Non gazéifié | Légèrement reforcé en gaz Légèrement gazéifié Finement pétillante |
| Alemania | Mit kohlensäure Mit kohlensäure versetzt (añadido) | Ohne kohlensäure | |
| Reino Unido, EE.UU. e Irlanda | Sparkling Carbonated | Still water Non carbonated | Lightly carbonated Gently carbonated Fine sparkling |
| Brasil | Com gás | Sem gás | |
| Sudamérica | Gasificada | No gasificada Sin gas Sin carbonatar | Light gas (Chile) |
| Polonia | Gazowana Woda z gazem | Niegazowana Woda bez gazu | Lekko gazowana Niskonasycona |
| Rep. Checa y Eslovaquia | Perlivá | Neperlivá | Jemné perlivá |
| Croacia y Eslovenia | Garizána | Negarizána | |
| Bulgaria | Szénsavval dusított | Szénsavmentes | |

Tabla 1.1. Terminología de tipos de aguas envasadas carbónicas en diversos países.

En el mercado norteamericano se distinguen los siguientes tipos de aguas envasadas en relación a las bebidas carbónicas (anónimo, 1992):

a.- *Still water*: agua envasada sin burbujas. El adjetivo *still* no tiene equivalente en castellano y corresponde claramente al opuesto de agua carbónica o carbonatada.

b.- *Sparkling water*: agua de cualquier origen que contiene CO₂-gas y desprende burbujas. Si el agua se envasa con gas del mismo origen se denomina *naturally sparkling water*.

c.- *Seltzer*: similar al término anterior salvo que el origen del agua suele ser de la red general de abastecimiento (*tap water*) y no recibe ningún añadido de sales, sólo la carbonatación y algún proceso previo de purificación.

En cambio, en Alemania la palabra *seltzer* es casi sinónimo de agua mineral con gas CO₂ natural, ya que hace referencia a la región de Selters, de donde proceden las aguas carbónicas naturales envasadas por la empresa Blaue Quellen.

d.- *Club soda*: agua carbonatada en la que el fabricante además de carbonatar añade sales minerales, por ejemplo fosfato de sodio, citratos y bicarbonatos.

En un país tan extenso y desarrollado como EE.UU., la inmensa mayoría del agua carbónica natural (*sparkling water*, no necesariamente *naturally sparkling water*) que se consume procede de la importación desde Europa. Parece que este país cuenta únicamente con un par de marcas de aguas autóctonas naturalmente carbónicas (Saratoga y Mendocino), que curiosamente fueron fundadas por emigrantes europeos y en la actualidad son propiedad de multinacionales también europeas.

Las aguas carbónicas suponen actualmente una porción muy importante en el sector industrial de las aguas minerales naturales y minero-medicinales envasadas en el continente europeo. De hecho, las aguas carbónicas más famosos e importantes de Europa se envasan y se exportan por todo el mundo. Fuera del ámbito europeo la importancia de las aguas carbónicas es mucho menor. Esta diferencia puede tener múltiples causas, pero sin duda influye decisivamente a favor de Europa lo que parece ser una alta densidad de fuentes carbónicas en áreas muy pobladas y desarrolladas. Muchas de estas fuentes carbónicas son además termales, en países de clima marcadamente continental, y han dado lugar a establecimientos balnearios. Ello ha contribuido todavía más a la revalorización de sus aguas desde hace siglos, a veces desde la época romana.

En España, al igual que en los restantes países de la Unión Europea, el comercio de aguas carbónicas envasadas tiene que ajustarse a la directiva europea 80/777, en la que se encuentran los siguientes apartados en relación a las aguas carbónicas:

23.1 Aguas minerales naturales.

23.1.1 *Denominación de venta.* La denominación de venta será *Agua mineral natural* o las establecidas a continuación para los supuestos previstos en el apartado 21.1.4 y 21.1.5 del artículo 21. En dichos supuestos se utilizarán las siguientes denominaciones:

23.1.1.1 "*Agua mineral naturalmente gaseosa*" o "*agua mineral natural carbónica natural*", para aquella cuyo contenido en anhídrido carbónico, una vez envasada, sea igual al que tuviere en el o los puntos de alumbramiento. El gas añadido para sustituir, en su caso, al liberado durante el proceso de envasado, deberá proceder del mismo manantial.

23.1.1.2 "*Agua mineral natural reforzada con gas del mismo manantial*", para aquella cuyo contenido en anhídrido carbónico, una vez envasada, sea superior al que tuviese en el o los puntos de alumbramiento. El gas añadido procederá del mismo manantial que el agua de que se trata.

23.1.1.3 "*Agua mineral natural con gas carbónico añadido*", para aquella a la que se haya añadido anhídrido carbónico, no proveniente del mismo manantial que el agua de que se trata.

23.1.1.4 "*Agua mineral natural totalmente desgasificada*", para aquella a la que se ha eliminado el gas carbónico libre, por procedimientos exclusivamente físicos.

23.1.1.5 "*Agua mineral natural parcialmente desgasificada*", para aquella a la que se ha eliminado parcialmente el gas carbónico libre, por procedimientos exclusivamente físicos.

De esta manera, un agua mineral natural carbónica natural puede comercializarse como agua mineral natural carbónica con gas CO_2 añadido. Además, los análisis de la etiqueta son representativos de un agua naturalmente gaseosa ya que el muestreo se tiene que realizar, en principio, antes de la adición artificial del CO_2 .

El problema de identificación de análisis surge cuando un agua que tiene declaración de agua medicinal, y por tanto puede adquirir la calificación europea de “agua mineral”, y se pone en el mercado como agua mineral natural con gas añadido. En este caso el agua no procede del manantial carbónico, sino de otra captación vecina que no tiene que tener necesariamente un alto contenido en gas CO_2 natural, sino que se lo pueden inyectar artificial. Esto ha ocurrido, por ejemplo, en Cataluña con las marcas “Font Picant” y “Fonter” y con la mayoría de las aguas carbónicas gallegas.

En estas circunstancias, el criterio para discriminar si el análisis de la etiqueta es el representativo de un agua carbogaseosa o no, consiste en unos casos en recurrir al etiquetado y en otros al contraste de concentraciones de bicarbonatos. Así por ejemplo:

Font Picant (Amer): Agua Mineral Carbónica Natural, $\text{HCO}_3^- = 673 \text{ mg/l}$

Fonter (Amer): Agua Mineral Natural con gas carbónico añadido, $\text{HCO}_3^- = 100 \text{ mg/l}$

En esta ocasión está claro que “Font Picant” es representativa de un agua natural y, en cambio, “Fonter” no sería válida.

Otro caso distinto es Cabreiroá, dónde se encuentran las siguientes concentraciones de bicarbonatos:

Cabreiroá, Agua Mineral Natural, $\text{HCO}_3^- = 280 \text{ mg/l}$

Cabreiroá, Agua Mineral Natural con gas carbónico añadido, $\text{HCO}_3^- = 1.928 \text{ mg/l}$

En este caso el agua carbónica con gas carbónico añadido se corresponde con un agua naturalmente carbónica al que se elimina el gas natural y se reinyecta un gas industrial. En cambio, la primera es una simple agua de mesa de baja mineralización.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo principal de esta investigación consiste en estudiar el origen de las aguas carbónicas de la Península Ibérica a la luz de la información que pueden aportar los datos hidroquímicos, tanto convencionales como isotópicos.

Este planteamiento se enmarca dentro de las tendencias de la hidrogeoquímica moderna. Ésta se concibe como una herramienta que en combinación con datos geológicos e hidrogeológicos, permite alcanzar un conocimiento más adecuado de los procesos de génesis y de la adquisición de la calidad química de las aguas subterráneas.

A primera vista el título de la tesis puede parecer demasiado ambicioso atendiendo a la amplitud geográfica tratada y a la diversidad de ambientes hidrogeoquímicos implicados, algo que es poco frecuente en los trabajos de esta naturaleza. Precisamente se ha tratado de enfatizar este aspecto de amplitud geográfica por entender que realizar un tratamiento conjunto de las manifestaciones carbónicas, a escala peninsular, puede ser interesante y esclarecedor, siendo un estudio que no se había abordado con anterioridad. Con ello se pretende en la medida de lo posible mejorar la visión localista que suele tener implícito todo trabajo acerca de un medio físico.

Pese a la gran extensión geográfica abarcada se ha tratado de que los objetivos, desde un principio, fuesen realistas y proporcionados a la limitación de medios disponibles para llevarlo a cabo.

Una vez iniciado el estudio de las aguas carbónicas de la Península Ibérica, se planteó la conveniencia de añadir un objetivo secundario: realizar conjuntamente un estudio de la hidroquímica de las manifestaciones de aguas carbónicas a nivel mundial.

Lógicamente, este segundo objetivo se aborda con menos profundidad. Por razones logísticas no era viable el muestreo y analítica directa, de manera que todos los datos de partida se obtenían exclusivamente a partir de trabajo de gabinete.

Conviene volver a incidir en que se trataba de un objetivo de tipo secundario, no se buscaba agotar el tema de la génesis de todas las aguas carbónicas, sino de abrir horizontes remachando aún más ese intento de evitar la visión localista; pues aún contando con los casi 600.000 km² de la Península Ibérica y su gran diversidad geológica, podrían quedar modelos genéticos de aguas carbónicas que no se encuentran en ésta.

En síntesis, los objetivos generales planteados para este trabajo de tesis fueron:

- 1.- Plantear hipótesis sobre la génesis de las aguas subterráneas carbónicas y sus relaciones con la emisión de fluidos de origen profundo.
- 2.- Identificar las características hidrogeoquímicas tanto de calidad general (sustancias disueltas mayoritarias) como de tipo isotópico en las aguas carbónicas.
- 3.- Plantear modelos conceptuales que recojan los procesos hidrogeoquímicos que expliquen la calidad química peculiar de las aguas carbogaseosas.

1.3 METODOLOGÍA

1.3.1 Metodología general

Para la consecución de los objetivos previamente planteados se diseñó un programa de trabajo en etapas cuyas principales fases de desarrollo fueron las siguientes:

- 1.- Inventariar todos los puntos de aguas carbónicas de la Península Ibérica a partir de referencias y citas previas, algunas de ellas de marcado carácter histórico.
- 2.- Localización, muestreo y análisis químicos e isotópicos de parte de las aguas inventariadas, con objeto de confirmar la información disponible, revisar su estado actual o completar la información de algunas fuentes que consideramos especialmente significativas. A la vez se descubrieron nuevos puntos de los que no se disponía de referencias previas.
- 3.- Análisis de las características hidroquímicas e isotópicas propias de cada región de la Península ibérica, mediante la aplicación de métodos gráficos y estadísticos.
- 4.- Tratamiento y discusión de los datos con objeto de comprender la génesis de las aguas carbónicas peninsulares y, más específicamente, del origen del anhídrido carbónico. Esto se completó con el análisis de casos relevantes de aguas carbónicas en el mundo.
- 5.- Obtención de las conclusiones del trabajo mediante la integración de toda la información recopilada y deducida en las cuatro etapas previas.

En las páginas siguientes se describen más en detalle cada una de estas etapas, mientras que la Figura 1.2 recoge la trayectoria seguida en la metodología.

1.3.2 Recopilación de información previa en gabinete

La primera fase del trabajo consistió en la búsqueda y recopilación del mayor número posible de publicaciones relacionadas con aguas carbónicas de la Península Ibérica, que aportaron información de interés como: situación de los puntos, geología, características hidrogeológicas, calidad química, etc. En esta primera fase ya se hizo patente que existen pocas publicaciones que hagan referencia específicamente a este tipo de aguas.

De hecho, en la mayor parte de los casos se tuvo que entresacar la información de trabajos generales. Esta primera etapa se pudo agilizar gracias al conocimiento sobre aguas minerales previo de algunas zonas de estudio y completar con la información obtenida en la posterior etapa en campo. Pero en otras ocasiones se hizo preciso el contraste de información entre diversas fuentes para confirmar la naturaleza carbónica de algunos de los puntos. Aquellos que tienen un carácter dudoso o bien aparecen en la bibliografía clasificados incorrectamente como aguas carbónicas están indicados en el Anexo IV.

Una fuente de información ha sido la recolección de etiquetas comerciales de aguas envasadas que generalmente incluyen la concentración de los componentes mayoritarios en los análisis que están obligadas a realizar las empresas por ley al menos cada 5 años.

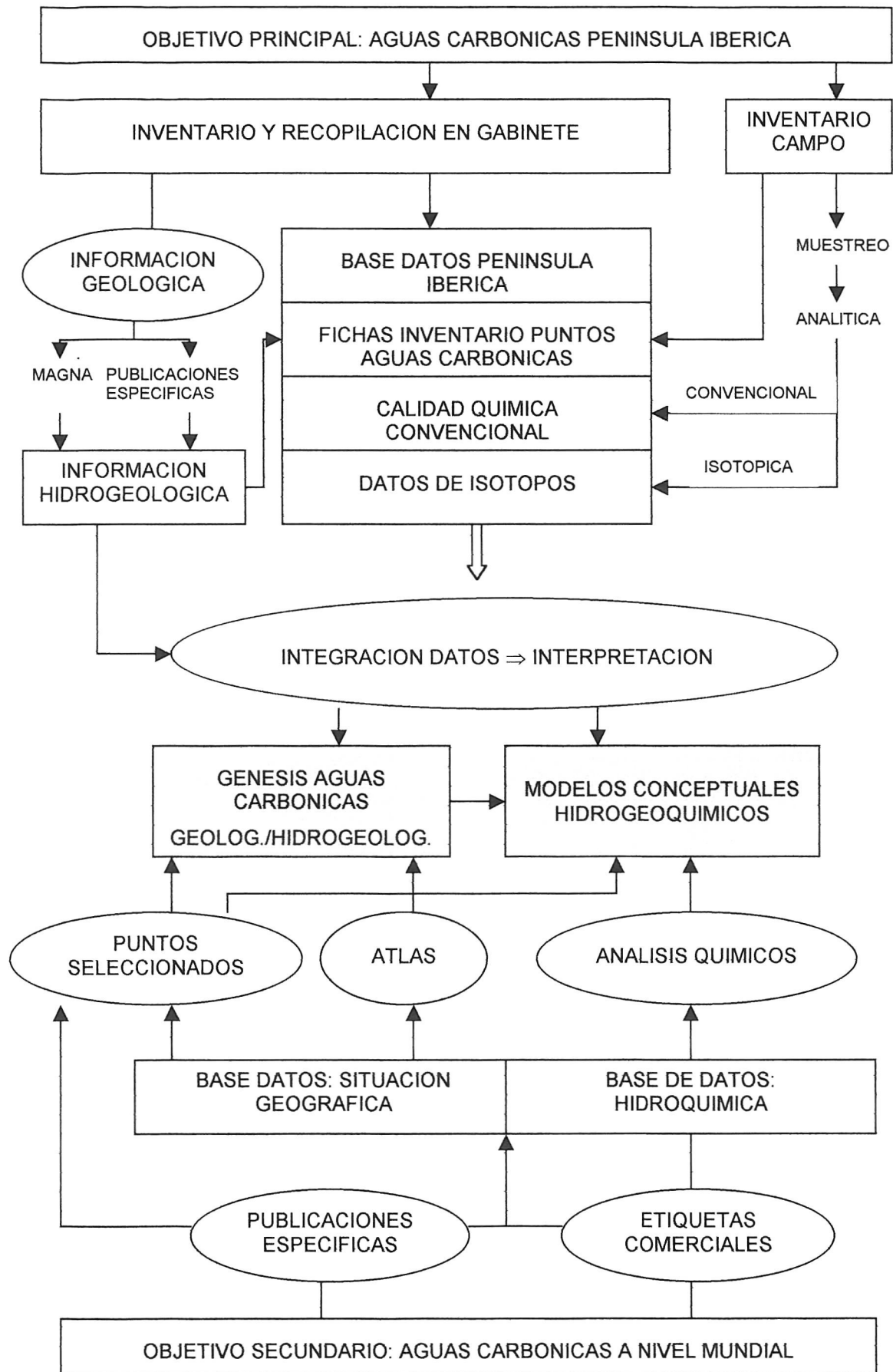


Fig. 1.2 Esquema representando el proceso de la metodología utilizada

También la revisión de guías antiguas de balnearios aclaró ciertos aspectos o ayudó a ampliar información. Lógicamente, se encontró más información sobre aquellos puntos de aguas carbónicas que dan lugar a balnearios y/o a plantas de envasado actualmente en activo.

No obstante, la antigüedad de algunos de los artículos e informes y la hermeticidad de algunas empresas supusieron que la información de ciertos puntos haya quedado incompleta. En algunos casos fue una labor compleja aclarar qué manantiales o captaciones concretos eran los auténticamente gaseosos, como sucedió, por ejemplo, con las aguas de Lanjarón o las de Mondariz.

A partir de toda esta recopilación se elaboró un inventario de puntos de aguas carbónicas de la Península con unas fichas en las que se recogía de forma sistemática toda la información de interés, y que aparecen recogidas en el Anexo I.

El uso de los recientes recursos disponibles en Internet facilitaron mucho la recopilación de datos que hubieran sido difíciles, por no decir imposibles, de conseguir por otros medios, tanto en lo relativo a aguas carbónicas ibéricas como en la búsqueda de aguas carbónicas a nivel mundial; muy especialmente en la realización de esta segunda base de datos.

Gracias a Internet se han encontrado y obtenido numerosos análisis químicos en etiquetas, recabando información de empresas envasadoras, descargado artículos científicos en formato digital e incluso adquirir libros de segunda mano que habría sido casi imposible obtener en los canales de comercialización habituales. Todo esto ha hecho mucho más fructífera la labor recopilatoria de información.

1.3.3 Técnicas de muestreo y analítica

La fase de muestreo dio comienzo en cuanto se determinó en gabinete la situación geográfica precisa de varios puntos de agua carbónica ubicados en una misma zona de muestreo. A medida que se fueron conociendo más puntos, se organizaron nuevas campañas para su estudio.

El muestreo propiamente dicho, que incluyó las determinaciones realizadas *in situ*, constó de unos ocho desplazamientos a las zonas de Cataluña, Galicia y Campos de Calatrava. La buena descripción topográfica de los puntos de agua, hecha previamente en gabinete, facilitó la localización de las fuentes en el campo. No obstante, algunos manantiales carbónicos, sobre todo en zonas abruptas de La Selva de Gerona, tuvieron que ser descartados del muestreo por las malas condiciones de accesibilidad con todo el utillaje de muestreo, que se aprecia en la Figura 1.3.

Previamente a los muestreos, en el laboratorio, se preparó el material y reactivos requeridos para llevar a cabo las determinaciones *in situ* de algunos componentes inestables y para realizar las recogidas de muestra. Se trató de ordenar el material en diversos maletines fácilmente transportables, con objeto de simplificar su manejo en campo. El instrumental volumétrico se procuró que fuese de plástico o vidrio resistente, y se duplicó en algunos casos ante la eventualidad de una posible rotura durante la campaña de campo.



Figura 1.3 Aspecto del material empleado en el muestreo y analítica *in situ*.

Algunas muestras se tomaron en condiciones dificultosas y que ocasionalmente pudieron alterar las condiciones originales de las aguas. Por citar algunos ejemplos, en el caso de los Baños de San Joaquín o los de La Sacristanía, no hubo más remedio que muestrear agua estancada por encontrarse la surgencia carbónica inaccesible en el fondo de un pozo o de una antigua piscina de baños. En las fuentes de Caldas de Malavella o Amer la toma de muestra se realizó en las fuentes o grifos que las embotelladoras están obligadas a dejar para el uso público y que ya han circulado por instalaciones de la planta. Con este condicionante la temperatura de Caldas de Malavella indicó 55 °C cuando todas las referencias citan unos 60 °C.

En casos extremos algún manantial ni siquiera pudo muestrearse, por estar la captación inaccesible (Marmolejo), inundada por un embalse (El Emperador) o soterrada en medio de una explotación ganadera (Fuensanta).

Análisis *in situ* y muestreo para calidad química convencional

Temperatura

Se midió la temperatura del agua con un termómetro de mercurio de entre 0,1 y 0,5 grados de precisión.

Conductividad eléctrica.

Determinada mediante un conductímetro de campo marca "Hanna". Se enjuagó la célula varias veces con el agua a caracterizar con objeto de equilibrar térmicamente la célula de medida con la muestra y evitar posibles interferencias de medidas previas.



pH

Se midió mediante un pH-metro de campo marca “Hanna” calibrado a pH 4 y 7.

Como los gases sufren fuertes cambios de presión y temperatura al verse sometidos a presiones parciales atmosféricas muy diferentes a las del medio subterráneo, es importante realizar estas medidas con rapidez, especialmente si se trata de aguas ricas en gas CO₂.

Oxígeno disuelto

La determinación del oxígeno disuelto en el agua se efectuó mediante un kit marca “Hach” que emplea el método Winkler. Consiste en la formación de Mn(OH)₂ por basificación de una solución manganésica. El Mn²⁺ es oxidado a Mn³⁺ a causa del O₂ disuelto en la muestra. Un exceso de I⁻ en medio ácido reduce el Mn³⁺ a Mn²⁺ proceso en que se libera una cantidad de I₂ equivalente a la cantidad de O₂ disuelto en la muestra. Este I₂ liberado se valora con una disolución conocida de tiosulfato sódico. Para evitar la interferencia y disolución del O₂ atmosférico se utilizan botellas Winkler, que permiten un cierre sin dejar burbujas de aire.

Alcalinidad TAC

Se empleó el método tradicional consistente en la valoración del agua mediante HCl 0,2 N o 1 N en un erlenmeyer y con fenolftaleína como indicador, hasta viraje a incoloro (aproximadamente a pH 4,5).

CO₂ disuelto

Pequeños cambios de presión y temperatura afectan cuantitativamente al equilibrio en que se encuentran las especies carbonatadas en el agua. En general, al aflorar las aguas carbónicas se produce una pérdida irreversible del CO₂ libre del agua. Para minimizar esta pérdida y precisar la medida se debe efectuar la determinación lo más rápidamente posible. La medida se realizó mediante la valoración con una disolución NaOH 0,2 N o 1 N y fenolftaleína como indicador, hasta viraje a color rosa claro.

Hierro total

Mediante un kit marca “Hach” basado en un método colorimétrico. En algunas fuentes una parte importante del hierro contenido en el agua parecía presentarse en forma de Fe(OH)₃ coloidal, especie que este método de análisis no puede determinar.

Ácido sulfhídrico

Medido solamente en la campaña de muestreo de aguas de Gerona. Realizado mediante un kit marca “Merck” basado en un método colorimétrico. Todas las muestras analizadas presentaron valores de cero mg/l por lo que no se prosiguió su utilización. El olor y sabor característico que presentan las aguas sulfhídricas es un signo suficientemente sensible como para reconocer la presencia de gas H₂S, que además se encontraría en concentraciones muy pequeñas.

Análisis de componentes mayoritarios del agua

Se realizaron siguiendo los “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” en los laboratorios de la empresa Tecnomá.

Muestreo y análisis isotópicos

Muestreo isotópico del oxígeno e hidrógeno del agua

Las muestras destinadas al análisis de isótopos estables de oxígeno e hidrógeno pueden almacenarse en frascos de vidrio o plástico de alta densidad, pero dado el alto contenido en gases disueltos que deformaban el plástico, se optó por utilizar frascos de vidrio, de color topacio, con cierre estanco a rosca. Los frascos se llenaron del todo, sin dejar burbujas de aire, y se almacenaron en disposición horizontal y refrigerados a 4 °C hasta su análisis.

Determinación de δD y $\delta^{18}O$

La composición isotópica de oxígeno e hidrógeno se analizó en el laboratorio de Isótopos Estables del SIdI, de la Universidad Autónoma del Madrid, con un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas (IRMS) modelo “VG Prism Series II” (Figura 1.4).

El $\delta^{18}O$ de las aguas se midió mediante equilibrio $H_2O(l)-CO_2(g)$ en un sistema “VG Isoprep-18” con baño de aire a 25 °C y agitación de 5 horas (equilibrio Epstein-Mayeda). Se emplearon 3 ml de agua para el análisis, que se realizó en todos los casos por duplicado. El hidrógeno del agua para la medida de δD se preparó mediante una reacción redox de 8 μl del agua con zinc metálico como catalizador, a 475 °C durante 90 minutos. Los reactores utilizados fueron marca “Ace Glass” de vidrio pyrex con juntas de buna y tapón roscado de teflón. El zinc empleado fue preparado por la Universidad de Indiana (EE.UU.).

El hidrógeno generado en la reacción, una vez frío, se analizó en un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas (IRMS) marca “VG Prism Series II”, conectando los reactores al sistema de entrada tipo manifold. Se emplearon patrones internos referenciados a la escala VSMOW-SLAP obteniendo una precisión analítica mejor del 1 ‰ para δD_{VSMOW} y 0,1 ‰ para $\delta^{18}O_{VSMOW}$.

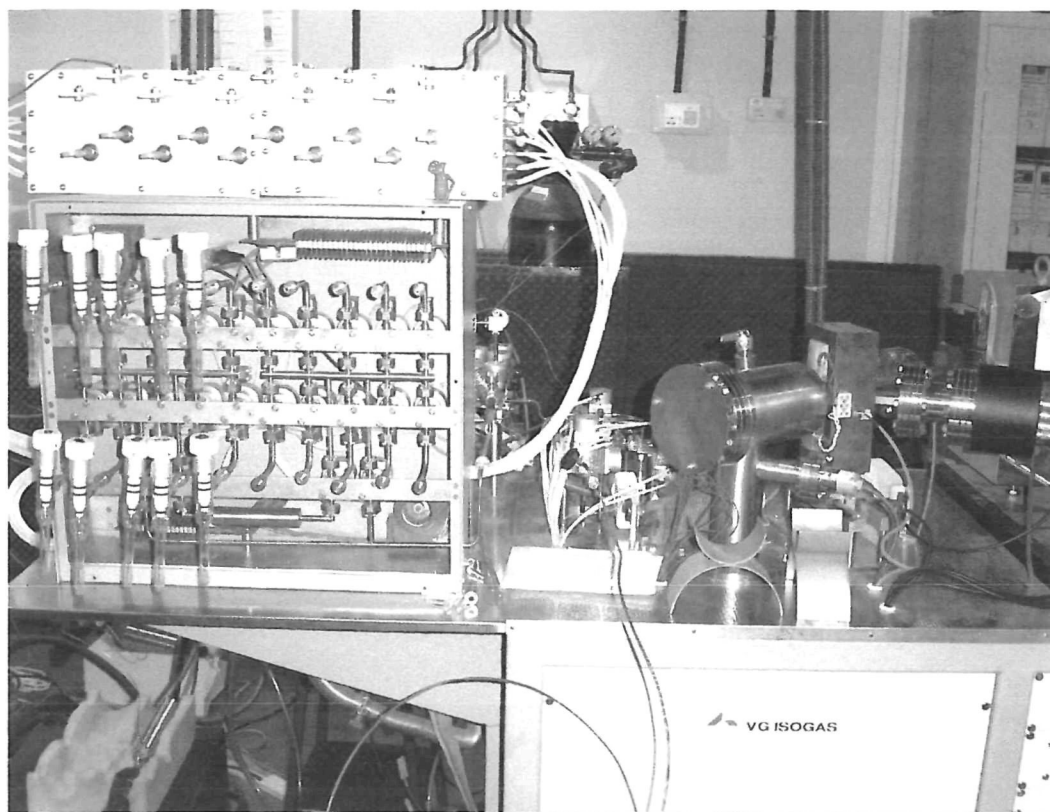


Figura 1.4 Espectrómetro de masas “VG Prism” empleado en el análisis de las relaciones isotópicas del C, H y O en aguas.

Problemática en la determinación del $\delta^{18}\text{O}$ en las aguas carbónicas

Como se ha comentado anteriormente, la determinación del $\delta^{18}\text{O}$ se realiza habitualmente mediante el conocido equilibrio de Epstein-Mayeda, consistente en la inyección de un CO_2 exógeno en un vial que contiene varios mililitros de agua. El sistema se agita a 25 °C para favorecer el intercambio isotópico entre el oxígeno del CO_2 y el del H_2O y poder corregir el fraccionamiento isotópico.

Las aguas carbónicas plantean el problema analítico específico de que contienen una gran cantidad de CO_2 libre, precisamente el gas que se utiliza en el análisis y que puede llegar a producir interferencias en el proceso. En alguna publicación se especifica que se acidifica las aguas antes del análisis isotópico de oxígeno para inducir la liberación del CO_2 al aire y evitar el problema. Pero esta acidificación del agua puede también impedir una buena disolución del gas inyectado para el análisis y de este modo ralentizar el intercambio del oxígeno entre ambos compuestos. En nuestro caso se ha optado por un procedimiento menos agresivo consistente en ampliar el tiempo de vacío previo sobre las aguas antes de efectuar la inyección del CO_2 exógeno. El tiempo se programó para realizar un vacío de 12 minutos en vez de los habituales 5 ó 6. Con este pequeño cambio no se apreciaron problemas analíticos significativos.

Muestreo isotópico del carbono inorgánico disuelto-CID

La recolección del carbono inorgánico disuelto (CID) de las muestras siguió idéntico procedimiento al que habitualmente se emplea en la obtención del carbono disuelto para la datación de aguas mediante ^{14}C , con pequeñas modificaciones. El método consiste en recoger el agua en un frasco de vidrio o plástico y alcalinizarlo inmediatamente con una disolución saturada de hidróxido sódico hasta un pH 11 o superior. Debe minimizarse la fuga del gas y su consiguiente fraccionamiento isotópico y la posible contaminación con CO_2 atmosférico por lo que este tratamiento debe hacerse con rapidez.

Posteriormente a la alcalinización se añade una disolución concentrada de cloruro de bario (o de estroncio) hasta lograr la total precipitación de los carbonatos en forma de carbonato de bario (o de estroncio). Puede añadirse opcionalmente cloruro de hierro III para inducir la floculación y acelerar la sedimentación del precipitado.

En nuestro caso se optó por efectuar la separación en el laboratorio mediante centrifugación a 4.000 rpm; se requieren unos 2 mg de BaCO_3 por muestra para poder realizar el análisis del $\delta^{13}\text{C}$, pero debe tenerse en cuenta que en el proceso junto a los carbonatos también precipitan los sulfatos disueltos en el agua. Estos no interaccionan durante el análisis isotópico, pero sí los cloruros añadidos para producir la precipitación. La eliminación de estos cloruros del precipitado se llevó a cabo realizando dos lavados y centrifugados sucesivos con agua destilada fría. El sólido obtenido se secó en estufa a 60 °C y se molió en mortero de ágata.

Determinación del $\delta^{13}\text{C}$ del carbono inorgánico disuelto-CID

Los análisis isotópicos del carbono se realizaron en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Universidad Autónoma de Madrid, en un espectrómetro de masas “VG Prism Series II”. La extracción del CO_2 se efectuó mediante reacción con ácido fosfórico, H_3PO_4 , al 103 %, en un sistema de preparación modelo “VG Isocarb”. La reacción se llevó a cabo durante 10 minutos a 90,0 °C con un baño termostatzado modelo “Haake F3”. En todas las series analíticas e emplearon los patrones internacionales NBS-18, NBS-19 e IAEA-CO-1, obteniendo una precisión analítica en el análisis del $\delta^{13}\text{C}$ mejor que 0,2 ‰.

Problemática del muestreo y analítica del carbono en aguas ricas en dióxido de carbono

La composición isotópica del carbono $\delta^{13}\text{C}$ es diferente según las distintas especies químicas del sistema carbonato presentes en el agua. El $\delta^{13}\text{C}$ -CID o $\delta^{13}\text{C}$ - HCO_3^- es entre 5 y 10 unidades más positivo que el $\delta^{13}\text{C}$ - CO_2 correspondiente, dependiendo principalmente de la temperatura del agua.

Estas diferencias en algunos trabajos no se tienen en cuenta, de manera que se consideran (de forma inadecuada) análogos los valores $\delta^{13}\text{C}$ -CID y los $\delta^{13}\text{C}$ - CO_2 .

Carthwright et al. (2002) analizan el carbono por ambas vías en una serie de puntos de aguas carbónicas australianas, confirmándose las diferencias isotópicas teóricas entre las fracciones del carbono.

Las dos maneras de abordar el análisis son correctas siempre que se indique claramente cuál se ha seguido. Y en ambos casos el tiempo que se tarda en este muestreo es crítico en los resultados.

Al tomar el CO₂ libre, los resultados obtenidos pueden estar muy influenciados por el tiempo dedicado a recoger el CO₂ libre, pues la exsolución del gas puede ser un proceso bastante lento, como se observa al descorchar una botella de bebida gaseosa; los valores isotópicos del CO₂ al inicio de la exsolución son varias unidades $\delta^{13}\text{C}$ diferentes al liberado escasos minutos después. Si se ayuda a la toma de gas mediante vacío, se puede alterar el sistema por desplazamiento del equilibrio de modo forzado y el nivel de extracción sería dependiente del vacío aplicado.

Otro método sería forzar la liberación del CO₂ mediante la adición de un ácido al agua, pero este proceso es equivalente a muestrear el CID mediante precipitación, pues con este método se captaría también C-HCO₃⁻ (Mook, 2000).

El método elegido por nosotros, la basificación y precipitación de todas las especies carbonatadas del agua, es quizás la forma más sencilla de llevar a cabo el análisis del $\delta^{13}\text{C}$ y sus resultados igualmente válidos. Aunque se pierde una porción del CO₂ libre justamente antes de basificar la muestra, no parece que ello afecte significativamente al $\delta^{13}\text{C}$ -CID.

Hemos realizado varios ensayos previos con un agua carbónica precipitada con diferencias de tiempo de varios minutos y se obtuvieron resultados bastante similares, dentro de tan sólo 1 unidad de diferencia (hacia positivo) en $\delta^{13}\text{C}$. La precipitación de los carbonatos de la muestras una vez transcurridas 2 o más horas abierta al aire sí que reflejaba diferencias superiores a 2 unidades $\delta^{13}\text{C}$ ‰, y con tendencia a ir estabilizándose en valor a medida que se dejaban transcurrir muchas horas. Estas pruebas, *grosso modo*, parecen indicar que frente al tiempo de muestreo los fraccionamientos isotópicos sufridos por el C-CID son inferiores a los cambios sufridos por el C-CO₂ libre, especie que parece más sensible al factor tiempo.

Muestreo del gas disuelto en agua para el análisis de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$

La toma del gas disuelto en el agua se realizó en botellas de plástico de alta densidad o vidrio provistas de una segunda boca con *septum*. Las botellas se rellenaron de varios modos de acuerdo a las características de la fuente y haciendo uso de diversas conexiones y adaptadores de goma encaminadas a obtener la hermeticidad del proceso.

El modo mas sencillo de muestreo consiste en rellenar de agua la botella en su totalidad y cerrarla evitando burbujas de aire; después se voltea y se espera unos minutos hasta que se produzca la desgasificación espontánea y la formación de la fase gaseosa o burbuja en la parte superior de la botella. Una alícuota de dicho gas se recogió mediante una doble aguja o una jeringuilla en viales “Vacutainer”. El septum de la botella en algunos casos se sustituyó por una cánula de goma terminada en una aguja y cerrada con una pinza, lo cual puede ayudar al trasvase del gas.

Los viales “Vacutainer” se importaron con tapones de silicona en vez de los estándares de glicerina con el objeto de minimizar el fraccionamiento isotópico del carbono por

interacción con la goma del tapón. Estos se almacenaron durante un período de tiempo comprendido entre semanas y meses, a temperatura ambiente, hasta su análisis.

Análisis de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ en gases.

Los gases se analizaron isotópicamente en un espectrómetro de masas modelo “Micromass Isochrom” acoplado en flujo continuo con un analizador elemental “Carlo Erba 1108 CHNS” (Figura 1.5).

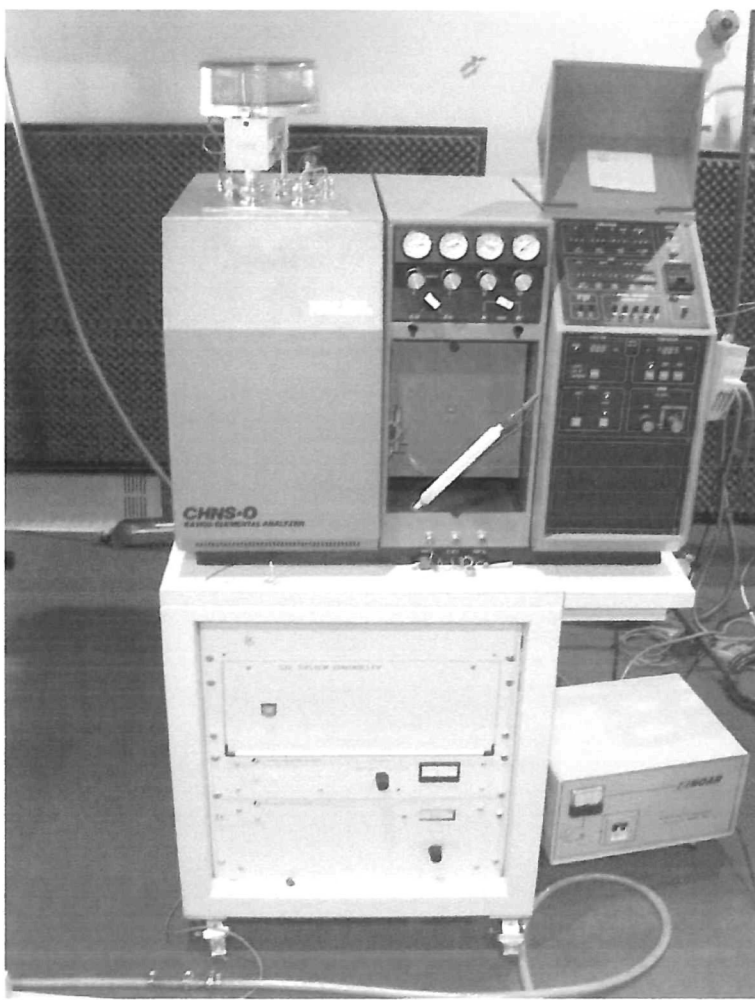


Figura 1.5 Analizador elemental “Carlo Erba” acoplado a espectrómetro de masas “VG Isochrom”, empleados para la determinación de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ en los gases emitidos por las fuentes carbónicas.

El analizador elemental se empleó como vía de inyección de la muestra para separar el N_2 y el CO_2 . El horno de combustión fue desconectado y se operó únicamente con el tubo de reducción de cobre a 650°C para evitar la entrada en el detector de O_2 y óxidos de nitrógeno. Las muestras se inyectaron con jeringuillas y agujas estándares provistas de una válvula “luer” y vaciadas a 10^{-3} mbar para reducir la posible contaminación producida por el aire.

Para el análisis de $\delta^{13}\text{C}$ se inyectó aproximadamente 0,2 ml y para el de nitrógeno aproximadamente veinte veces mas, unos 2 ml, debido a su menor concentración en el gas del manantial y en el Vacutainer.

En el análisis del $\delta^{15}\text{N}$ el patrón utilizado fue el nitrógeno atmosférico del laboratorio. En el análisis del $\delta^{13}\text{C}$ la falta de patrones gaseosos obligó a la extrapolación de valores obtenidos de los patrones sólidos analizados mediante combustión. La precisión analítica fue de 0,1 unidades delta para ambas relaciones isotópicas pero la falta de patrones gaseosos adecuados hizo que la normalización de los resultados $\delta^{13}\text{C}$ frente a PDB pueda tener un desplazamiento de hasta media unidad delta. Por esta razón, en estos análisis de carbono no se hace referencia al PDB ni se anota como subíndice.

Muestreo y análisis de tritio en agua (T o ^3H).

Se tomó aproximadamente 1 litro de agua en botella de plástico de alta densidad o de vidrio. La determinación se realizó en el Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX) de Madrid. Las muestras fueron primero enriquecidas electrolíticamente y luego medidas por la técnica de centelleo líquido. Los errores analíticos fueron en todos los casos inferiores a una unidad de tritio.

Muestreo químico e isotópico de gases nobles.

La toma de muestras de gases nobles para su análisis químico e isotópico se efectuó cuidadosamente para minimizar el riesgo de contaminación por el contacto con la atmósfera; aunque ésta posee un pequeño contenido en gases nobles, sin embargo podría alterar drásticamente los resultados.

Las muestras fueron recogidas en contenedores de vidrio plomado (para aumentar su densidad y apantallamiento) de unos 500 ml con llaves de alto vacío en sus dos extremos. Antes de su uso, a los contenedores se les hizo un vacío de 10^{-6} mbar en el laboratorio, con bombas de vacío rotatorias y difusoras, y durante el muestreo se efectuaron repetidas purgas para eliminar gases atmosféricos. Las muestras se recogen habitualmente con algo de componente líquido o de vapor de agua que suele dar lugar a una fase líquida además de la gaseosa dentro del contenedor.

Una más detallada descripción del muestreo de helio para su análisis isotópico puede encontrarse en Mamyrin y Tolstikhin (1984).

Determinación química de gases nobles e isotópica de $^3\text{He}/^4\text{He}$ y $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$.

Las medidas de gases nobles se efectuaron en el Laboratorio de Química de Terremotos de la Universidad de Tokio. Cada uno de los contenedores de muestras se conectó a otro también de vidrio y los gases disueltos se extrajeron tras un período de agitación con objeto de alcanzar el equilibrio entre la fase gaseosa y acuosa. Una porción de la muestra de aproximadamente 0.5 ml. de gas se transfirió a la línea de purificación. El helio y el neón se separan de los otros componentes (principalmente agua, CO_2 y nitrógeno) y se purifican usando una trampa caliente de Ti-Zr a 550 °C, una trampa SAES a temperatura ambiente y tres trampas de carbón a 77 K.

La relación $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ se midió con un espectrómetro de masas cuadrupolar modelo “Balzers QMG 112” empleando aire como gas de referencia. Los errores en esta determinación isotópica se estiman en un 10 %.

El helio se separó completamente del neón mediante una trampa criogénica de carbón a 40 K y se transfirió al espectrómetro de masas gaseoso de alta precisión “VG-5400” para la medida de la relación isotópica $^3\text{He}/^4\text{He}$, bajo condiciones estáticas. Los haces iónicos de ^3He y ^4He se detectaron simultáneamente con un sistema de doble colector de iones. La resolución de 550 uma (a una altura de pico del 5 %) se obtuvo por separación completa del $^3\text{He}^+$ respecto al H_3^+ y al HD^+ . El helio atmosférico se utilizó como referencia de trabajo obteniéndose una incertidumbre del 1 % en las relaciones R/Ra.

1.3.4 Tratamiento, análisis e interpretación de datos

Una vez finalizadas las etapas previas de recopilación de información, ésta se distribuyó de forma sistemática en tres bases de datos:

- a) Fichas de inventario de puntos de aguas carbónicas ibéricas
- b) Datos de hidroquímica de aguas también ibéricas
- c) Base de datos de aguas carbónicas a nivel mundial

Partiendo de la localización geográfica de los puntos ibéricos y con el apoyo de cartografía geológica desarrollada por el IGME, se pudieron conocer mejor las características geológicas del entorno inmediato donde aparecen los puntos y desde aquí conocer (o al menos suponer) cuáles eran los materiales acuíferos.

La casi totalidad de los puntos corresponden a materiales impermeables o con acuíferos locales de manera que poco se puede decir sobre sus características hidrogeológicas. Únicamente en un par de casos (Alto Guadalentín y El Chorrón) las manifestaciones carbónicas aparecen sobre materiales que constituyan claras unidades hidrogeológicas, cuyas características se obtuvieron a partir de información bibliográfica.

La interpretación y análisis de los datos e información hidrogeoquímica convencional se realizó mediante el recurso a métodos gráficos convencionales (gráficas X e Y con las variables de interés) y específicos de hidrogeoquímica, como diagramas de Stiff para la elaboración de un mapa hidrogeoquímico y el gráfico de Piper-Hill-Langelier. Éstas dos últimas son representaciones clásicas cuya validez está más que contrastada pues hace ya más de medio siglo (Piper 1944, Stiff, 1951) que llevan utilizándose de forma sistemática en trabajos sobre calidad química de aguas continentales.

La interpretación de la hidrogeoquímica isotópica también se llevó a cabo con el apoyo de representaciones gráficas convencionales como un simple diagrama de variación de δ frente al tiempo. En los estudios de isótopos ambientales es sistemático el empleo del gráfico de dos ejes con deuterio en abscisas y el ^{18}O en ordenadas, más la también clásica recta de las aguas meteóricas mundiales de Craig (1961).

La obtención de edades de las aguas subterráneas a partir del tritio se hizo a partir de un método gráfico que considera la variación del tritio en el agua de las precipitaciones junto con la fecha de análisis y el valor del tritio en el punto del agua.

En el estudio isotópico de los gases He y Ne, la interpretación se hace empleando su representación en un diagrama de dos ejes, y también se ha usado el gráfico de variación de valores en función de R/Ra.

1.4 ANTECEDENTES

Una vez avanzado el proceso de recogida de información en gabinete sobre las características geológicas e hidrogeológicas, no se encontró ningún estudio previo que aborde esta temática a nivel de la Península Ibérica. Por ello hubo que consultar, entresacar y compilar la información dispersa en trabajos de carácter general (por ejemplo de hidrología de una provincia) o en artículos específicos sobre algunas aguas carbónicas.

El documento de partida, desde un punto de vista cronológico, lo constituyó el "Diccionario Geográfico-Estadístico-Histórico" de Madoz, de mediados del siglo XIX. En alguno de los tomos de la obra, sobre todo los dedicados a las provincias de Ciudad Real y de Gerona, se citan y describen fuentes carbónicas y en algunos casos se incluyen rudimentarios análisis químicos e incluso la cifra de bañistas y tratamientos por temporada.

Las principales fuentes documentales de carácter general que han proporcionado información sobre los puntos de aguas carbónicas han sido:

a.- la tesis de licenciatura de Yepes (1990), que es un trabajo principalmente recopilatorio de análisis de aguas minerales españolas y que incorpora todos los análisis que en ese momento aparecían incluidos en el Archivo Nacional de Puntos de Aguas Minerales del IGME (ANPAM)

b.- el libro de las aguas minerales en España, publicado por el IGME en 2001, que viene a ser un informe de síntesis de las numerosas publicaciones de este organismo acerca de las aguas minerales españolas y con mucha más información que el informe preliminar realizado en 1986.

c.- las guías de balnearios publicadas por el Ministerio de Comercio y Turismo y la Asociación Nacional de Estaciones Termales (ANET) así como la guía de balnearios españoles de Sánchez (1992), que han aportado principalmente información gráfica y de situación de los puntos.

d.- los informes internos del IGME, que han supuesto una importante fuente de información para muchos de los puntos estudiados. Organizados por provincias o regiones, en algunas zonas se incluyen numerosas fuentes carbónicas con sus análisis químicos completos y a veces incluso con los análisis isotópicos y de gases disueltos. Estos informes tienen dos orígenes:

a.- en la década de los ochenta, la búsqueda de recursos geotérmicos para hacer frente a la crisis del petróleo.

b.- a partir de la década de los noventa proliferan los estudios de aguas minerales en consonancia con el resurgir de la balneoterapia.

La mayor parte de la información relativa al contexto geológico de los puntos de aguas carbónicas se ha obtenido a partir de los mapas geológicos a escala 1:50.000 de la serie MAGNA.

En relación a los trabajos previos por regiones, las aguas de Galicia son objeto de escasas publicaciones, pese al desarrollo de la industria de envasado de sus aguas y su amplia comercialización en toda España, destacando un informe detallado de las aguas minerales por parte de la Xunta de Galicia (1995). En cambio, las manifestaciones carbónicas del Norte de Portugal han dado lugar a una decena de comunicaciones y publicaciones científicas internacionales en los últimos años, en las que se incluye información química e isotópica (Portugal Ferreira et al., 1984; Lo Ten Haven et al., 1985; Monteiro y Mendes, 1997; Aires-Barros et al., 1995 y 1998; Marques et al., 2000, 2001a y b)

Respecto a las manifestaciones carbónicas de Campos de Calatrava, el médico Limón Montero estudió la fuente de Puertollano ya en el siglo XVII y el farmacéutico Bañares publicó una completa monografía acerca de los Baños de la Fuensanta a inicios del XIX. Sin embargo, posteriormente las publicaciones son escasas y en esta misma línea se han perdido numerosas captaciones y balnearios que en su día fueron importantes, incluido La Fuensanta. Los informes internos del IGME fueron una referencia básica en esta zona junto a la tesis doctoral de Poblete (1993). En ella, aunque trata acerca de la geomorfología volcánica de Campo de Calatrava, se describen numerosas fuentes carbónicas. Recientemente, a raíz de la aparición accidental del denominado "geiser" o "chorro" de Granátula, se llevaron a cabo varios estudios específicos acerca de este espectacular fenómeno hoy en día ya agotado (Rolandi et al., 2001; Maestro et al., 2001; Blasco et al., 2001).

La tesis doctoral de Cerón (1995) trata en detalle de las aguas carbónicas del alto Guadalentín, contaminadas de CO₂ a causa de la sobreexplotación del acuífero. Este mismo autor ha trabajado en las aguas carbónicas de los sondeos de Los Guiraos (Cerón y Pulido-Bosch, 1996 a y b). Se desconoce la existencia de trabajos específicos sobre aguas carbónicas andaluzas salvo una monografía de la Real Academia Española de Farmacia sobre el Balneario de Lanjarón (1980) y algún trabajo puntual que tratan también sobre estas aguas (Arrese et al., 1969; Fdez. Rubio et al., 1983).

Las aguas carbónicas españolas mas estudiadas han sido las de la provincia de Gerona. Destacan por su valor descriptivo los trabajos de Solé Sabarís (1946) y Llopis (1951), posteriormente trabajaron en ellas, con más aportaciones analíticas, París y Albert (1976) y Font (1982).

Los artículos científicos recopilados sobre las aguas carbónicas de todo el mundo suelen ser de carácter local y bastante recientes. Una destacable excepción es el clásico trabajo sobre recopilación de aguas carbónicas por Barnes et al. (1978) y que dió lugar a un atlas de manifestaciones carbónicas en el mundo. Se aprecia una cierta escasez de trabajos anteriores a los años noventa, estando estos casi siempre vinculados a la hidrogeología de las aguas minerales. Sin embargo, en los últimos años ha habido una sorprendente proliferación de trabajos que incluyen el estudio de aguas carbónicas en el contexto del creciente interés acerca de los fenómenos de ascenso de fluidos en áreas de actividad volcánica o geotérmica. En esta línea, los investigadores son vulcanólogos y geoquímicos que estudian las manifestaciones carbónicas como un interesante testigo a nivel superficial de los procesos geológicos profundos.



EL 'CHORRÓN' DE GRANÁTULA DE GALATRAVA

2. MARCO GEOLÓGICO E HIDROGEOLÓGICO

CAPÍTULO 2

MARCO GEOLÓGICO E HIDROGEOLÓGICO

2.1 NOROESTE DE LA PENÍNSULA IBÉRICA

2.1.1 Introducción

En zonas cercanas a la frontera septentrional entre España y Portugal tiene lugar la aparición de casi una veintena de puntos con aguas carbónicas, en todos los casos situadas sobre las rocas endógenas del Macizo Ibérico.

El principal número de aguas carbónicas aparece alineado según una directriz más o menos N30°E desde la localidad de Verín (Orense) hasta las termas portuguesas de Pedras Salgadas. A este cúmulo de puntos le denominamos grupo Verín-Chaves-Pedras Salgadas. Por otro lado se encuentra otro grupo menor formado por las aguas hispánicas de Mondariz y las portuguesas de Melgaço y Messegas, situados cerca de la frontera entre los dos países, pero más hacia el litoral que el grupo anterior. En tercer lugar, aparecen otras dos áreas con aguas carbónicas en Portugal: Sampaio y Segirei.

A diferencia de otras áreas con aguas carbónicas de la península Ibérica, en el NW peninsular no existe la menor presencia de actividad volcánica reciente (final del Terciario-Cuaternario).

2.1.2 Área Verín-Chaves-Pedras Salgadas

Las aguas hispanas de esta área brotan en cinco puntos distribuidos generalmente en las zonas de contacto entre los materiales endógenos y los sedimentos cuaternarios de la fosa tectónica de Verín (Figura 2.1) atravesada por el cauce del río Támega. Los manantiales carbónicos tienen, en todos los casos, rocas endógenas como área de alimentación.

En base a la cartografía geológica de la serie MAGNA (IGME, 1980e) aguas arriba de los manantiales de aguas carbónicas aparecen las siguientes litologías:

a.- Villaza. Granitos porfídicos de grano medio postcinemáticos, relacionados con la orogenia Hercínica.

b.- Cabreiroá. Como en el caso anterior, también aparecen granitos en su entorno inmediato, en este caso moscovíticos, si bien cabe la posibilidad de que sus aguas provengan de rocas metamórficas (pizarras, cuarcitas, esquistos...) del Ordovícico.

c.- Sousas. Es un caso idéntico a Cabreiroá. Las aguas afloran en coluviones que tapizan granitos, pero no se puede descartar que las aguas también provengan de rocas metamórficas del Ordovícico.

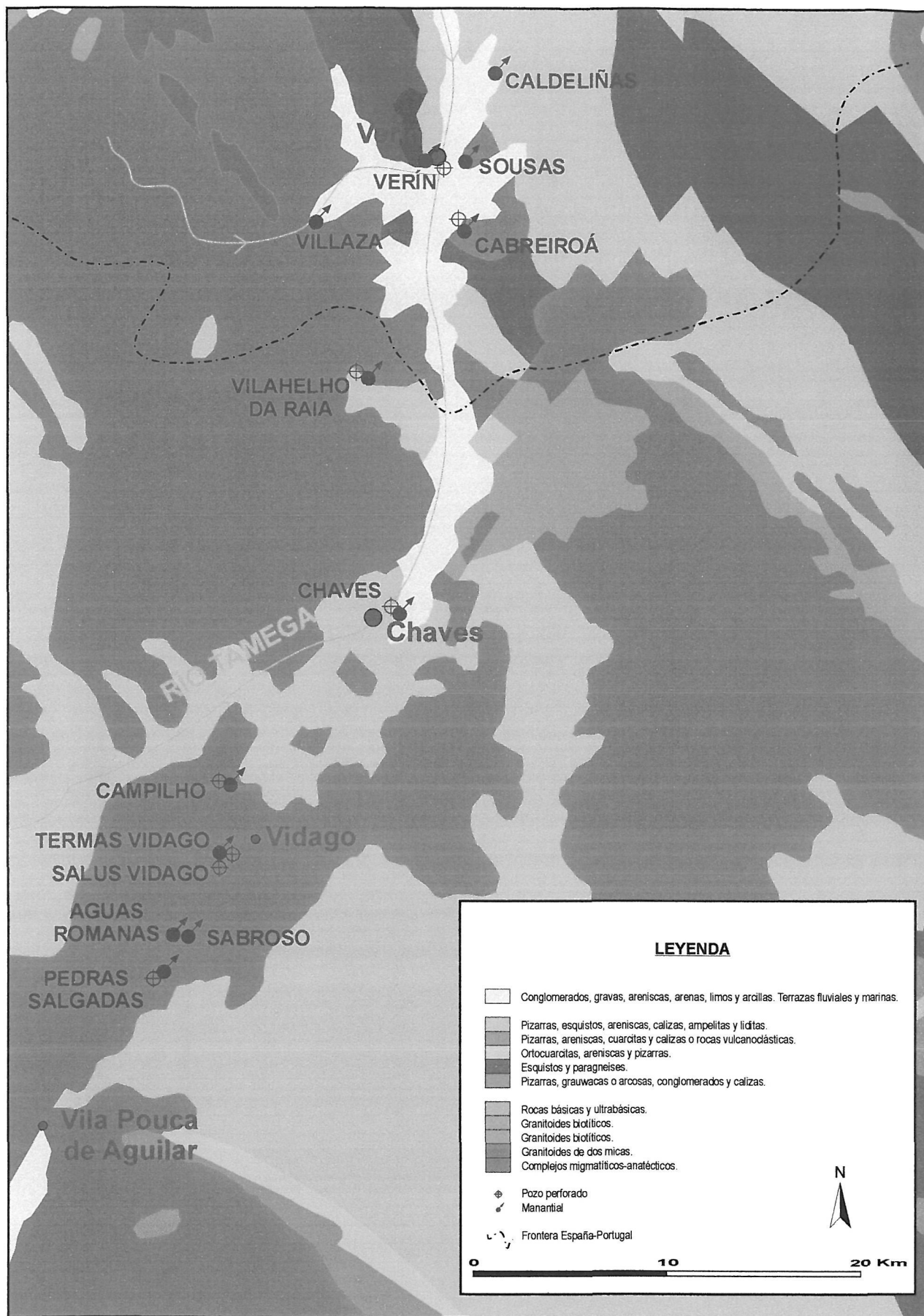


Figura 2.1. - Contexto geológico de las aguas carbónicas de Galicia y del Norte de Portugal.

d.- Caldeliñas. Se trata del único caso del grupo en que las aguas afloran sobre rocas ordovícicas; no parece que sus aguas circulen por granitos. Quizás esto tenga alguna relación con que son las aguas más calientes de las cinco: 24 °C frente a 16-18 °C en las cuatro restantes.

e.- Fontenova. Es el único los cinco manantiales que no aflora en un borde de cuenca. No obstante se encuentra en una zona estrecha, dando la sensación de que se trata de un área de umbral y que el basamento en ese punto no estará muy profundo. Su contexto geológico es el mismo que Sousas y Cabreiroá: en las inmediaciones se encuentra el mismo plutón de granitos moscovíticos, pero el agua subterránea puede provenir de estribaciones montañosas vecinas formadas por rocas ordovícicas de bajo a medio grado metamórfico.

Las cinco surgencias de aguas carbónicas del entorno de Verín dieron lugar a la implantación de balnearios que recurrían a las aguas que brotaban de forma espontánea en los manantiales. Todas ellas se caracterizaban por presentar bajos valores de caudal, entre 0,1 y 0,3 l/s. La actividad balnearia está hoy en desuso, excepto Sousas, pero Cabreiroá, Sousas y Fontenova han dado lugar a la implantación de plantas de envasado de agua mineral. Para ello las empresas han debido aumentar sus recursos mediante la ejecución de pozos perforados de 30 a 110 m de profundidad. Las aguas se envasan en dos variedades, una carbónica -análoga a la primigenia- y otra oligomineral sin gas.

El relleno sedimentario de la depresión de Verín, en cuyos bordes aparecen las aguas carbónicas, constituye la denominada “área hidrogeológica” nº 8 en la Cuenca Norte I, según el informe ITGE (1997). En el mismo se cita que apenas se dispone de información hidrogeológica sobre este acuífero, tan sólo que es detrítico, formado por sedimentos terciarios y cuaternarios, de baja permeabilidad y que el grado de explotación de las aguas es bajo, con captaciones cuyo caudal oscila entre 0,3 y 3 l/s.

Esta depresión presenta una clara directriz N-S y casi con toda seguridad sus bordes están delimitados por fallas normales (González Casado 2003, comunicación personal). Es precisamente sobre estas fallas donde se ubican cuatro de los cinco manantiales, lo que señala una buena relación entre la presencia de las fracturas extensivas y las surgencias de aguas carbónicas.

En el sector portugués del área Verín-Chaves-Pedras Salgadas se ha localizado la presencia de 8 áreas con surgencias naturales de aguas carbónicas cuya situación y alineación NNE-SSW puede apreciarse en el mapa geológico en la Figura 2.1.

Dicha alineación se corresponde con una directriz tectónica regional provocada por fallas de extensión que, al igual que en el caso de Verín, provocan en algún caso la aparición de cuencas sedimentarias en los bloques hundidos delimitados por las fracturas.

De todas estas manifestaciones carbónicas portuguesas, la más singular es la de las Caldas de Chaves, ya usadas en tiempos de los romanos (Chaves es *Aquae Flaviae*) quizás por ser las únicas aguas gasocarbónicas destacadamente termales de todo el NW peninsular: presentan 72 °C en la surgencia, mientras que todas las restantes oscilan entre 14 y 24 °C.

De modo análogo al contexto de Verín, las aguas de Chaves surgen en la zona de contacto entre un basamento de granitos alcalinos (La Vega de Chaves) y rocas metamórficas

(ahora silúricas) y una fosa sedimentaria por la que también discurre el río Tâmega (Figura 2.2).

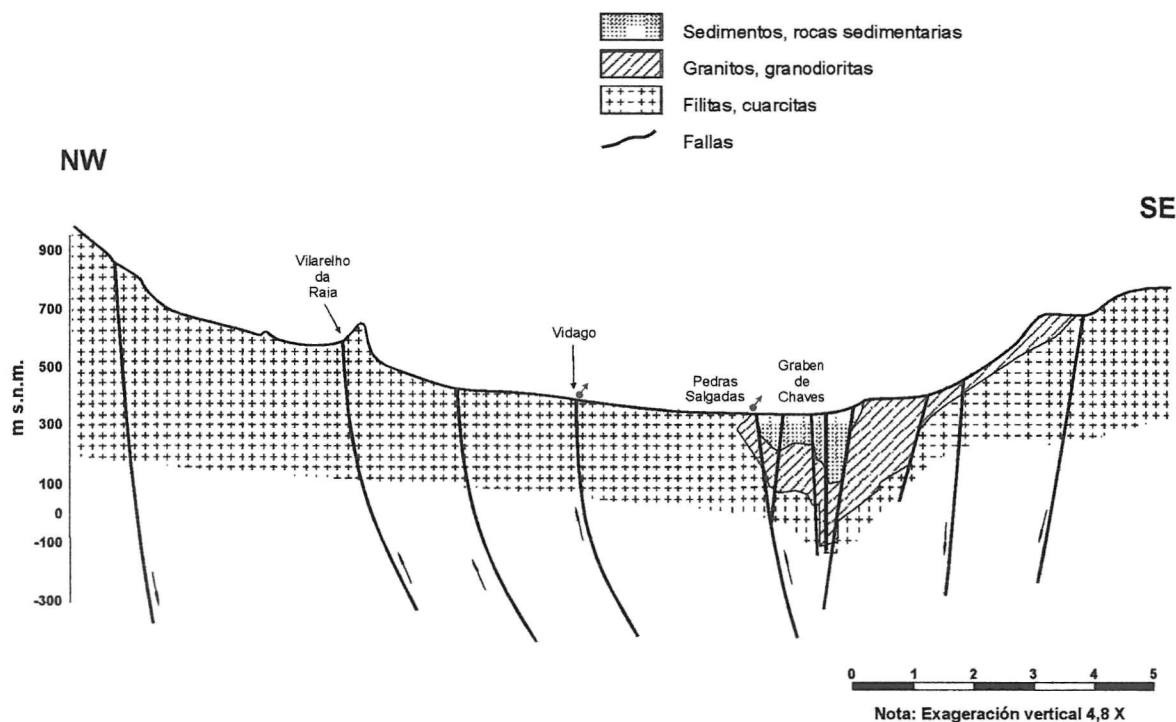


Figura 2.2 Corte geológico de la zona de Chaves-Pedras Salgadas (Marques et al., 2001a).

Este graben de la fosa de Chaves está relleno por formaciones sedimentarias lacustres, fluvio-lacustres, aluviales y coluviones cuya edad puede remontarse hasta el Mioceno, con un espesor conjunto que puede llegar a alcanzar hasta 400 m (Marques et al., 2001). Este da lugar a un acuífero con suficientes recursos como para abastecer mediante aguas de pozo a los 13.000 habitantes de la villa de Chaves (Martins, 2001). El importante espesor de la cuenca sedimentaria implica una notable actividad tectónica alpina, con fallas de mayor salto que en las restantes zonas con aguas carbónicas del NO peninsular. Cabe en lo posible que esta sea la causa del destacado termalismo que presentan las aguas de Chaves.

Al Norte de Chaves y en la frontera entre España y Portugal se encuentran las aguas de Vilarelho da Raia, representadas inicialmente por dos manantiales “Facha” y “Filha da Facha”, ambos de bajo caudal, siendo el mayor de tan sólo 0,04 l/s. Nacen sobre granitos calcoalcalinos tardihercínicos y, como es habitual en las aguas carbónicas, a escasa distancia del contacto del borde de una cuenca sedimentaria. Con vistas a incrementar el recurso y establecer una planta de envasado se han realizado dos sondeos de hasta 200 m de profundidad, cercanos a los manantiales y que al ponerse en explotación han dejado secos a éstos (Marques et al. 1991).

Hacia el Sur de Chaves, el río Tâmega se sale de la falla (o conjunto de fallas) que va desde Verín hasta Pedras Salgadas. Ahora, por la traza de la falla circulan los ríos Vidago y Avelames, recubriendo a esta con sus aluviones e incluso con dos niveles de terrazas, pero sin presentar los importantes espesores de sedimentos de la cuenca del Tâmega. Hay tramos de la falla donde incluso están ausentes los aluviales (Noronha et al., 1998). Aquí aparece un conjunto de seis puntos o zonas con manifestaciones de aguas carbónicas alineadas según una falla de directriz NE-SW y que de N a S son las siguientes (ver Figura 2.1):

- a.- Campilho
- b.- Termas de Vidago
- c.- Salus Vidago
- d.- Caldas de Sabroso
- e.- Aguas Romanas
- f.- Pedras salgadas, cerrando la alineación.

Las aguas de Campilho fueron descubiertas en 1881 e inicialmente consistían en dos manantiales de caudal insignificante, del orden de 0,02 l/s. En la actualidad se explotan como agua envasada bajo la marca Campilho, mediante dos sondeos perforados de 66 m (FC1) y 107 m (FC3) de profundidad, cada uno de los cuales aporta 0,5 l/s.

El contexto geológico lo constituyen los característicos granitos calcoalcalinos, de finales de la Orogenia Hercínica, a través de cuyas fracturas circulan las aguas gasocarbónicas.

Como es habitual en el caso de las explotaciones portuguesas, inicialmente la manifestación consistía en dos simples manantiales de muy bajos caudales, tan sólo 0,004 l/s. Los recursos se incrementaron por la realización de pozos perforados de hasta 216 m. de profundidad (pozo AC18); los más productivos aportan entre 0,1 y 0,5 l/s. La columna litológica del sondeo más profundo corta granitos biotíticos de grano grueso y una alternancia de granitos de grano fino a medio, ferruginosos y fracturados, cuyo grado de alteración aumenta a partir de los 50 m de profundidad (Lopes et al, 1983, Martins et al. 2001). A unos 5 km al W de las termas afloran rocas metamórficas del Silúrico, del tipo filitas, esquistos, cuarcitas y rocas calcosilicatadas (Noronha et al., 1998) y cabe en lo posible que parte de la recarga sea por estos materiales además de por los granitos.

Los pozos y manantiales están junto al aluvial del río Vidago, pero se trata de un pequeño recubrimiento; no hay una gran fosa sedimentaria como en el caso de Chaves. Salus-Vidago está a tan solo 300 m de las Termas del mismo nombre y sin que haya cambio geológico destacable; siguen estando sobre granitos en contacto con un pequeño aluvial del río Vidago, el cual circula por la falla cuya traza enlaza con las restantes aguas carbónicas.

La Fuente Salus inicial brotaba en un pozo de 6 m de profundidad con un caudal de 0,3-0,35 l/s, que no se veía mermado por los bombeos en pozos perforados próximos; se han ejecutado al menos 5 sondeos cuyo caudal, junto al de la Fuente Salus original, únicamente se usa para envasado, obteniéndose un recurso total de tan sólo 0,77 l/s.

Aguas Romanas y las Caldas de Sabroso están a unos 8 km al Sur de las aguas carbónicas de Vidago, de nuevo sobre la misma gran fractura que ahora es aprovechada por el cauce del río Avelames y sus fluentes. De nuevo se repite que las captaciones están:

- a.- sobre granitos biotíticos.

b.- junto al contacto granito-pequeño aluvial del río Avelames.

Aguas arriba de Romanas toda la posible área de recarga está ocupada por los siempre presentes granitos biotíticos más granitos sincinemáticos de dos micas. En cambio, para el caso de Caldas de Sabroso, cabe en lo posible que se alimente de aguas subterráneas que hayan circulado a través de fracturas en metasedimentos del Silúrico a Devónico: esquistos verdes, grauwas y esquistos negros.

Finaliza la alineación de manifestaciones carbónicas con las captaciones del célebre Balneario de Pedras Salgadas. Su contexto geológico es idéntico al de Aguas Romanas, ya que ambos grupos están separados unos escasos 2 km y en la misma margen izquierda del río Avelames. Aguas arriba de las captaciones las laderas aparecen ocupadas por granitos biotíticos tardi-hercínicos y de dos micas sincinemáticas.

Pedras Salgadas es una de las aguas carbogaseosas más famosas de Portugal al haber dado lugar a un Balneario hoy activo, célebre por ser lugar de esparcimiento de la monarquía y burguesía portuguesa en el siglo XIX. También se explotan como aguas envasadas con el mismo nombre comercial de “Pedras Salgadas”, con 27 millones de litros envasados en 1997.

El comienzo del balneario se debe a la presencia de varios manantiales con caudales de entre 0,003 a 0,01 l/s solamente, denominados D. Fernando, Grande Alcalina, Maria Pia, Pedras Salgadas, Penedo y Preciosa. En el año 1909 se realizaron pozos y galerías en los que se mejoraron los caudales llegando a obtener hasta 0,04 l/s. A partir de la década de los sesenta se han realizado pozos profundos de entre 60 y 109 m de profundidad y caudales comprendidos entre 0,035 y 0,35 l/s (Lopes et al. 1983). El caudal de los tres pozos más productivos arroja un montante de 3 l/s (DGGM, 1992).

2.1.3 Grupo Mondariz-Melgaço-Moncao

En este apartado quedan agrupadas tanto las aguas carbónicas de Mondariz como otras aguas carbogaseosas portuguesas de las cuales no se dispone de tanta información como de las descritas en el apartado anterior. Esto es debido, en algunos casos, a que se trata de surgencias sobre las que no se ha desarrollado ninguna actividad económica tipo balneario o planta de envasado.

Mondariz es uno de los más célebres balnearios gallegos, que debe su existencia al descubrimiento de dos manantiales de aguas carbónicas (Fuente Gándara y El Troncoso) en el siglo XIX, a los que también se añadiría la primigenia Fuente del Val. La actividad balnearia cesó en 1973 tras un incendio en el Gran Hotel y se reanudó en los noventa al amparo del desarrollo de la balneoterapia.

La actividad envasadora no cesó tras el incendio, si bien se ha cambiado: se envasan dos marcas, Mondariz y Fuente del Val, cuyas aguas se obtienen en pozos perforados. Aunque las primitivas aguas de Mondariz eran carbónicas, su mercado actual se basa en la comercialización de un agua mineral sin gas, simple agua oligomineral de mesa con un residuo seco que no alcanza los 200 mg/l.

Las captaciones de aguas carbónicas se ubican sobre granitos tardihercínicos de afinidad alcalina, en cuyas fracturas circulan las aguas subterráneas típicamente carbónicas de

Mondariz. También afloran, de forma minoritaria, rocas metamórficas y migmatitas (IGME, 1981g) cuya mineralogía no difiere en exceso de las de los granitos, tratándose de gneises, esquistos y micaesquistos.

Como es habitual en las aguas del NW peninsular, las captaciones se encuentran a escasa distancia del aluvial de un río, en este caso el Tea.

Las aguas portuguesas por afinidad geográfica pueden clasificarse en:

- a.- Melgaço-Messagaes
- b.- Sampaio-Bem Saúde
- c.- Segirei-Sandim

Las aguas de Melgaço y Messegas aparecen en el sector más septentrional de Portugal, en la riberia del río Miño. La primera sí que ha dado lugar a un establecimiento balneario (Termas do Peso) y parece ser que en los alrededores hay otras dos aguas de las que no tenemos más información que sus topónimos: Valadares y Bemposta, que tampoco aparecen en el mapa de aguas de Portugal.

Messegas es una pequeña aldea en cuyo territorio brota un manantial de aguas carbónicas situado sobre la fractura que pone en contacto las zonas de Galicia-Media-Tras os Montes con la zona Centro Ibérica, ambas subdivisiones del Macizo Ibérico.

Sampaio y Bem Saúde son al menos dos manantiales de aguas carbónicas, los más orientales de todo Portugal. Uno de ellos se utiliza para el envasado de aguas carbónicas bajo la denominación comercial "Frize", posiblemente aumentando el recurso mediante la perforación de pozos profundos. Ambos manantiales están próximos y alineados sobre una fractura de dirección paralela a la que marca la alineación Verín-Chaves-Pedras Salgadas.

Finalmente Sandim y Segirei son dos manantiales de pequeño caudal ubicados al Este de la alineación Verín-Chaves-Pedras Salgadas y cerca de la frontera hispano-portuguesa. Aunque sólo se distancian unos cientos de metros pertenecen a distintos concejos. La surgencia de Sandim brota sobre el propio cauce del río Mende. A tenor de la cartografía geológica 1:1,000,000 (IGME, 1994), y a diferencia de todas las restantes aguas carbónicas portuguesas, éstas no tienen su génesis en la circulación por granitos, sino en las fracturas o discontinuidades de la roca de caja, que en esta región consisten en metasedimentos del Paleozoico Inferior.

2.2 HERVIDEROS DE CAMPO DE CALATRAVA

2.2.1 Introducción

La denominación popular de *Hervideros* se aplica en Ciudad Real a una serie de puntos de agua (manantiales y pozos) que aparecen distribuidos dentro y en las inmediaciones de la región volcánica del Campo de Calatrava, sita en el sector central de la citada provincia de Ciudad Real. La característica más llamativa de estos puntos de agua es el escape de burbujas de CO₂ de manera que recuerdan el aspecto de agua hirviendo, si bien su carácter termal es más bien escaso. Normalmente su temperatura oscila entre 16 y 18 °C y el valor máximo es de 24 °C.

Distribuidas por toda el área de Campos de Calatrava, existen (o existieron) casi una veintena de puntos de agua con carácter carbónico. Algunos de estos manantiales o pozos dieron lugar a la implantación de balnearios, especialmente durante el siglo pasado (la edad de oro de los establecimientos termales); los más renombrados fueron los Baños del Emperador, los de Fuensanta y los de Villar del Pozo. Otros con fama local dieron lugar a simples casas de baños (Chorrillo, Fuentillejo, Sacristanía, etc.) en las que de forma sistemática aparecían dos instalaciones:

- a) Una alberca o depósito de varios metros cúbicos de volumen para uso terapéutico en baño, al que se llamaba hervidero grande (Fig. 2.3.a).
- b) Un hervidero chico, consistente en una pila de pequeño tamaño cuyas aguas se reservaban para bebida (Figura 2.3.b).

Actualmente no queda ningún balneario en activo, si bien la Fuente Agria, situada en el principal paseo de la localidad de Puertollano, recibe una constante afluencia de vecinos que utilizan sus aguas para bebida.

2.2.2 Marco geológico

Los hervideros se localizan en la zona de contacto entre el borde suroriental del Macizo Ibérico y las cuencas cenozoicas por las que discurre el río Guadiana y sus subsidiarios. En dicha región cabe distinguir tres grandes dominios geológicos, de acuerdo con la información suministrada por las hojas MAGNA editadas sobre la zona (IGME, 1988b, 1988c, 1989).

Su extensión en planta aparece en la Figura 2.4, conjuntamente con la localización de los hervideros inventariados. Estos tres grandes dominios geológicos son:

1) Zócalo paleozoico. Está formado principalmente por cuarcitas y pizarras formando conjuntos de cada una de estas litologías (cuarcita armonicana, pizarras del Llanvirn-Llandeilo) o en alternancias, a las que también se les suman areniscas y conglomerados de cantos de cuarcita. Merece indicarse la presencia de cemento ferruginoso en las pizarras y areniscas del Llanvirn-Llandeilo. El conjunto paleozoico se encuentra plegado y fracturado siguiendo directrices hercínicas. Los crestones de cuarcitas originan destacados relieves residuales.

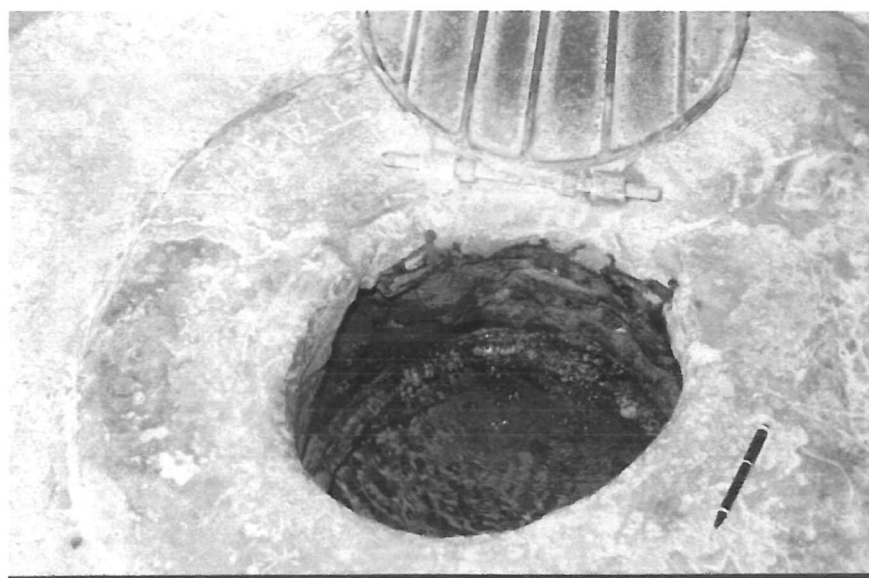
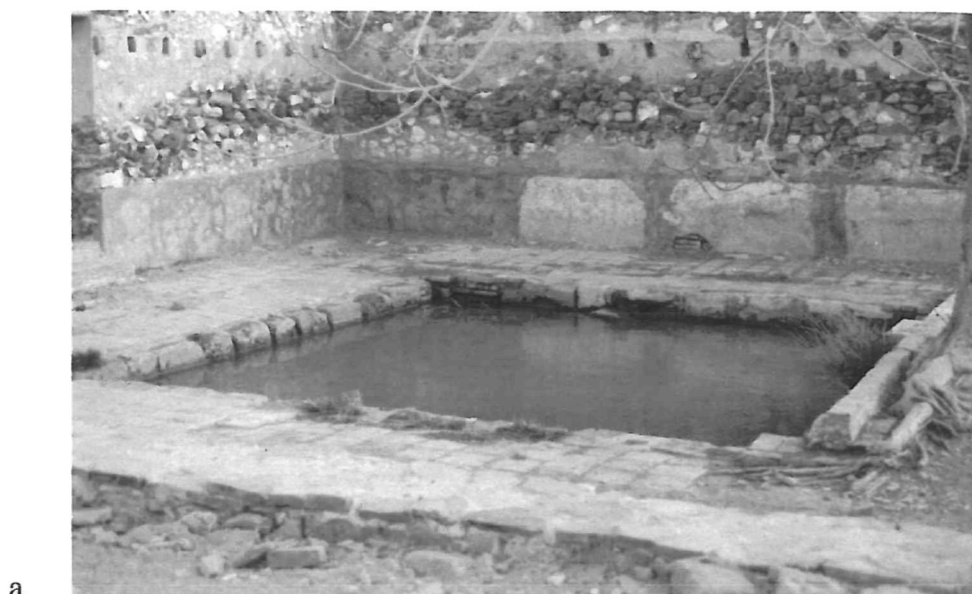


Figura 2.3 Imágenes del hervidero grande de los Baños de La Sacristanía (a) y hervidero chico de El Chorrillo (b).

2) Sedimentos cenozoicos. Constituyen el relleno sedimentario de una serie de cuencas terciarias de pequeña entidad, más o menos desconectadas de la principal cuenca formada por la Llanura Manchega Occidental, sobre la cual aparecen algunos de los hervideros. Como modelo de relleno más general, la sedimentación comienza con depósitos terrígenos (conglomerados, arenas, areniscas) y finaliza con carbonatos (margas, calizas arenosas y costras calcáreas). Lateralmente estos carbonatos cambian a niveles de yesos. Interesa destacar la existencia de brechas con abundante cemento ferruginoso (en ocasiones corazas) fosilizando la superficie de erosión que bisela al zócalo paleozoico. Por último, aparecen

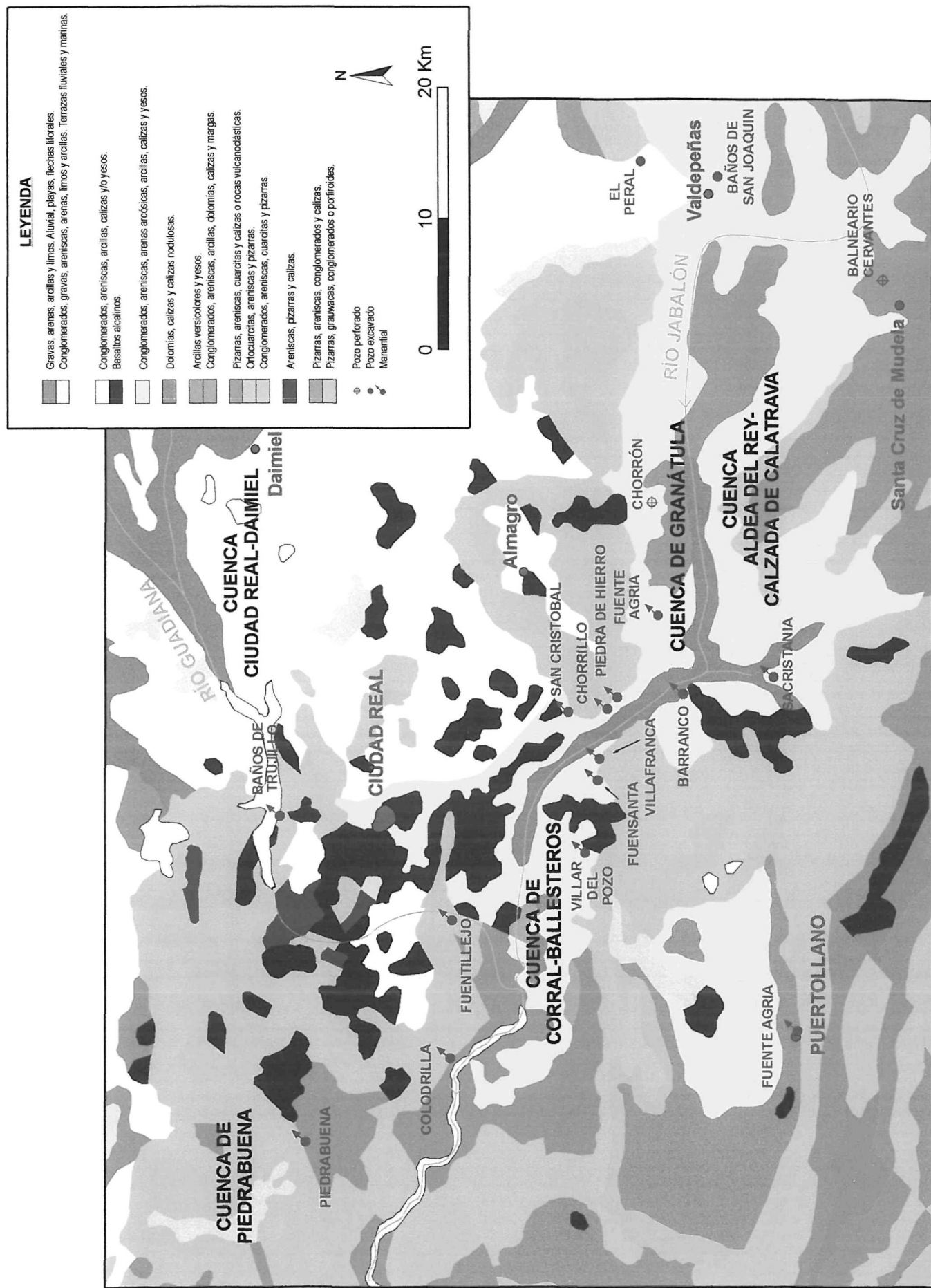


Figura 2.4 Marco geológico de los Hervideros de Campos de Calatrava

terrazas y conos de deyección formados por cantos, arenas y arcillas. En el interior de dolinas y cráteres volcánicos aparecen formaciones superficiales de limos y arcillas.

3) Rocas volcánicas. Resultado de una actividad volcánica desde el Mioceno hasta el Pleistoceno Inferior, aparecen en la zona lavas, depósitos de piroclastos de caída y piroclastos hidromagmáticos. Petrológicamente corresponden a melilititas olivínicas, nefelinitas olivínicas, basaltos y basanitas. Los volcanes más recientes aún conservan parte de su morfología pero la mayor parte de depósitos aparecen interestratificados con los sedimentos cenozoicos.

Hernández Pacheco (1949) indica que en la zona eruptiva de Campos de Calatrava existen no menos de 30 manantiales ferruginosos y bicarbonatados a los que acompañan otros de menor importancia, dando el conjunto más interesante de aguas de este tipo en la Península Ibérica. Tras describir la red de fracturas, en general NW a SE, propone la existencia de una fractura principal, con una directriz a la que denomina del Guadiana. Esta se prolongaría, quizás, hasta el Valle del río Tajo a la altura del balneario de Venta del Hoyo; queda jalonada en la provincia de Toledo por el manantial ferruginoso de Espinoso del Rey y ya en la provincia de Ciudad Real por los de Navalpino, Santa María y Piedrabuena y Alameda de Cervera a lo largo del Valle del Guadiana. Siguen después situados a lo largo de la falla, los hervideros de Fuensanta, el Chorrillo, de Granátula y el manantial Antimonio y los de Villamanrique y Cervantes. Tal fractura rectilínea mide, de NW a SE, al menos 225 km de longitud.

Sin querer desmerecer los trabajos de Hernández Pacheco, su hipótesis sobre esta gran fractura no parece tener visos de realidad, y se asienta sobre manantiales de aguas mineromedicinales que no tienen una relación directa. Sí que parece seguro que los manantiales marcan alineaciones estructurales, pero no por una sola gran fractura, sino que se disponen sobre los bordes de las distintas cuencas cenozoicas, las cuales están marcadas por fracturas de extensión generadas o reactivadas durante la orogenia Alpina. Estas fracturas de descompresión son las probables vías de ascenso del gas CO₂ de los hervideros, así como las que emplearon los magmas de Campo de Calatrava en sus extintas fases de erupción.

2.2.3 Marco hidrogeológico

La mayor parte de los hervideros inventariados se disponen sobre las cuencas sedimentarias cenozoicas que recorren el río Jabalón y sus afluentes. Se trata de materiales considerados como impermeables a nivel regional o con acuíferos de carácter local (código 4.99), si bien lo más probable es que se trate de acuíferos poco estudiados por no tener un importante grado de explotación.

Otra característica general es que los manantiales tienden a ubicarse en las zonas de contacto entre los afloramientos de las pizarras y cuarcitas, de manera que son los crestones de estas rocas metamórficas las que aparecen en un primer momento como área de recarga de las aguas subterráneas que acabarán descargando en los hervideros.

Una tercera característica es que la mayor parte de los hervideros clásicos son manantiales, sólo uno corresponde a un pozo excavado (Baños de San Joaquín) y con bajos caudales: solamente tres de los manantiales, Villar del Pozo, Fuensanta y Emperador, aportan

-o aportaban- caudales de 1 ó 2 l/s. Precisamente en estos tres manantiales se instalaron los principales balnearios y quizás por ello se hizo algún tipo de captación somera para incrementar el recurso. Todos los manantiales carbónicos restantes presentan descargas de escaso valor, entre 0,01 y 0,2 l/s (Figura 2.5).

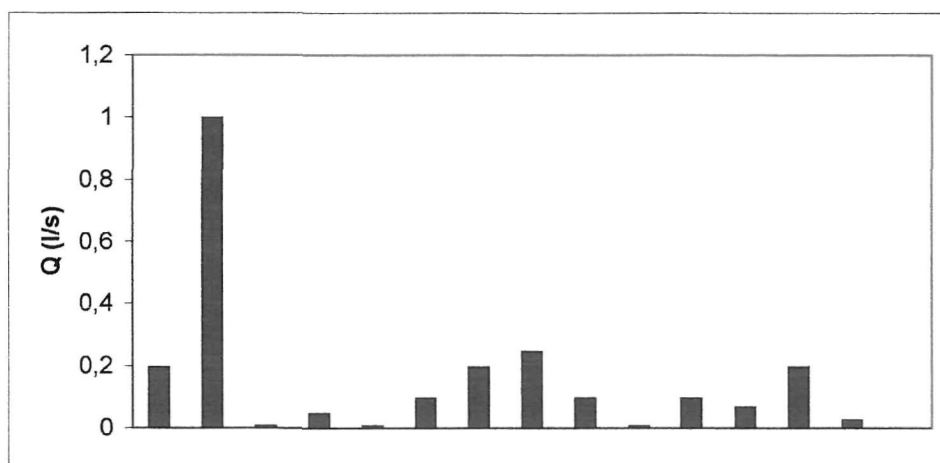


Figura 2.5 Distribución de caudales en las fuentes carbónicas permanentes de Campos de Calatrava.

Siguiendo el trazado del río Jabalón desde su nacimiento hasta su desembocadura en el Guadiana, con un sentido de Este hacia Oeste, en primer lugar aparecen los Baños de El Peral y los de San Joaquín y el Balneario Cervantes (Baños del Salobral o La Salud), los dos primeros en las afueras de Valdepeñas y el último en los alrededores de la localidad de Santa Cruz de Mudela. De todos estos, el Balneario Cervantes, también llamado Baños del Salobral o de La Salud, aún permanece en activo, habiendo incrementado recursos con la ejecución de al menos un pozo perforado.

A continuación el río Jabalón discurre en dirección Este a Oeste por medio de la cuenca de Granátula-Moral de Calatrava, en la que sólo se ha identificado una pequeña fuente agria en la localidad de Granátula, pero en cuyo interior tuvo lugar el fenómeno de “El Chorrón” o “Chorro” de Granátula, descrito en detalle en el apartado 2.2.4.

Finalizada la cuenca, el río Jabalón recibe las aguas del Arroyo de Sequillo, que discurre por la cuenca cenozoica de Aldea del Rey-Calzada de Calatrava. Sobre ésta, aparecen los Hervideros de los Barrancos y los Baños de la Sacristanía, hoy en desuso pero que conservan las badinas utilizadas antaño para baños.

Hasta ahora, todos los hervideros aparecen sobre materiales clasificados hidrogeológicamente como 04.99. A partir de este punto, el río Jabalón adopta una directriz SW-NE, atravesando un paso que enlaza las dos cuencas anteriores con la de Corral-Ballesteros de Calatrava. Es en el entorno de este sector donde aparece la mayor concentración de hervideros, en concreto los denominados:

- 1.- Chorrillo, con restos de instalación de baños,
- 2.- Piedra de Hierro, pequeña surgencia, casi nula, con precipitación directa de carbonatos al evaporarse el escaso caudal,

3.- Baños de San Cristóbal o Federo, y

4.- Baños de Fuensanta, gran edificio balneario, reconvertido en explotación agropecuaria en los años ochenta, que aún conserva la cúpula metálica sobre la alberca, ya enterrada.

Todo aparece al pie de las serratas, en las cercanías del contacto zócalo paleozoico-rocas sedimentarias. En análoga posición de contacto de borde, pero fuera del estrechamiento NW-SE aparecen otros dos hervideros:

5.- Villafranca, hoy tapados para evitar visitantes, y

6.- Villar del Pozo o Nuestra Señora del Villar, actual escuela que aún conserva el templete del edificio de baños y la piscina (Figura 2.5).

Desde un punto de vista administrativo, estos seis hervideros se ubican muy cerca o casi dentro de la poligonal de la unidad hidrogeológica 04.05 Ciudad Real, pero simplemente por el trazado poligonal de los límites, no por estar sobre los materiales permeables que definen esa unidad.

Siguiendo el curso del Jabalón, éste desemboca en el Guadiana, de manera que ahora los hervideros se ubican en los alrededores de este río. Remontando desde esta desembocadura hacia aguas arriba del Guadiana, aparecen cerca del cauce y al pie de los cerros del zócalo, los hervideros, de muy escaso caudal, de Fuentillejo, consistentes en una serie de tres ojos. Más aguas arriba y actualmente cubiertas por las aguas del Embalse de El Vicario se encontraban los Baños de El Emperador y Trujillo, y en un punto no totalmente identificado, los Hervideros de Carrión. Estos tres puntos y Fuentillejo ya se ubican más claramente que los ocho anteriores dentro de los sedimentos que conforman la unidad hidrogeológica 04.05 (anterior sistema acuífero nº 23 o Llanura Manchega).



Figura 2.6 Hervidero grande en los Baños del Villar.

Esta unidad está formada por sedimentos del Terciario hasta la actualidad, en el extremo suroccidental de la gran cuenca sedimentaria de Daimiel-Ciudad Real. En éste área aparecen además de terrígenos y carbonatos, niveles de yesos y margas yesíferas de manera que las aguas presentan una elevada salinidad, oscilando sus valores de conductividad eléctrica entre 2.000 y 6.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. (IGME, 1982).

Retornando de nuevo al cauce del río Guadiana, en sentido aguas abajo aparece el pequeño manantial carbónico y ferruginoso de Colodrilla. En este caso la surgencia se produce en medio de las rocas metamórficas Paleozoicas.

Y por último, cerca del cauce del río Bullaque, afluente derecho del Guadiana, se encuentra el más occidental de todos los hervideros inventariados: la Fuente Agria de Piedrabuena. Este manantial brota en el borde del área cubierta por los sedimentos Neógeno-Cuaternarios de la unidad hidrogeológica 04.07, Bullaque. Más en concreto, se trata de la denominada depresión de Piedrabuena, según Redondo y Molina (1980), que es la más pequeña de las cuatro cuencas por las que discurre el río Bullaque.

Dicha depresión está rellena por coladas basálticas junto con aluviones del propio río, y presenta una coraza ferralítica adosada al borde paleozoico (1980), en cuya base aparece la Fuente Agria de Piedrabuena (Figura 2.7)



Figura 2.7 Coraza ferruginosa al lado de la Fuente Agria de Piedrabuena.

Fuera de este esquema general, en el que los hervideros que se ubican en los márgenes de los ríos Jabalón, Guadiana y subsidiarios, quedan dos puntos más, y ambos sobre rocas con el código 99:

a.- La Fuente Agria de Puertollano, el más popular de todos los hervideros al encontrarse en medio del paseo principal de dicha localidad. La fuente recibe una afluencia constante de vecinos (Figura 2.8) y se ubica al pie de una serrata, en el contacto con la cuenca del río.

b.- Los Baños de Las Tiñosas, en el extremo Sur de la provincia de Ciudad Real, cerca del límite con la provincia de Córdoba y ya dentro de la cuenca del Guadalquivir (65.99). Aunque agrupado con los hervideros de Campo de Calatrava, este hervidero se relaciona geológicamente más con las aguas carbónicas de Sierra Morena.

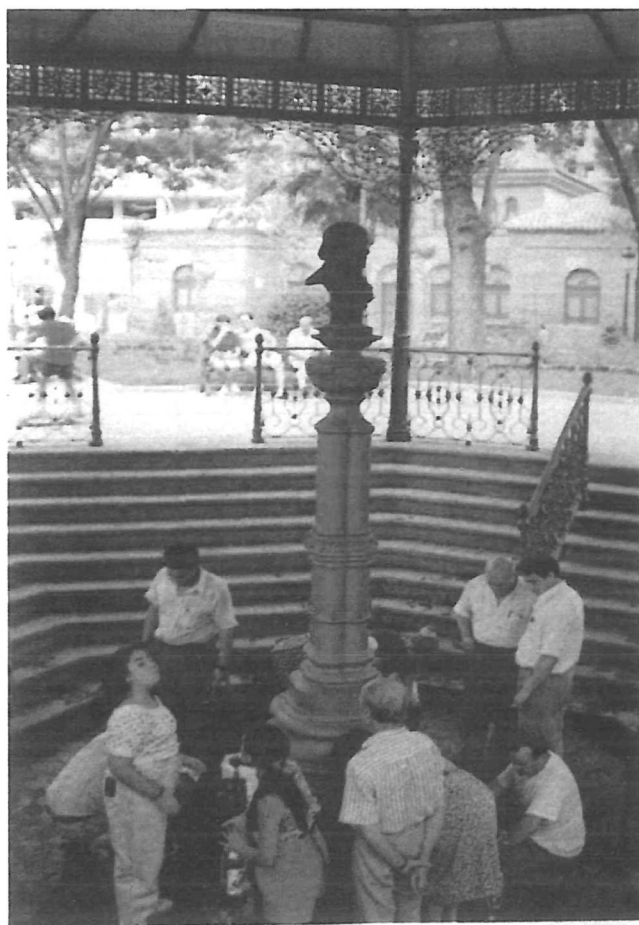


Figura 2.8 La Fuente Agria de Puertollano, con templete y un busto del Dr. Limón Montero (Sánchez, 1992).

2.2.4 El fenómeno de El Chorrón

2.2.4 a Introducción

En el verano del año 2000, la localidad manchega de Granátula de Calatrava, situada en medio de la principal alineación de hervideros de Campo de Calatrava, fue noticia de portada en los medios de comunicación. Un pozo para regadío perforado en los sedimentos de la cuenca terciaria de Granátula-Moral de Calatrava dio lugar a una brusca surgencia de un chorro de agua y gas que llegó a alcanzar una altura de 60 m. El fenómeno, popularmente conocido como “El Chorrón” o “El Chorro” se mantuvo activo durante medio año provocando una afluencia masiva de visitantes.

La espectacularidad de El Chorrón dio pie a que las autoridades civiles de Castilla-La Mancha encargaran una serie de estudios sobre el tema (Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha, 2001) que a su vez tuvieron difusión pública en forma de comunicaciones en congresos científicos, como Salmerón et al. (2001), Blasco et al. (2001) y Rolandi et al. (2001).

En las páginas siguientes se recogen los principales datos e interpretaciones de los citados trabajos, mientras que en el último epígrafe se expone nuestra visión y luces que El Chorrón aporta sobre las aguas carbónicas del Campo de Calatrava.

2.2.4 b Geología de la cuenca Granátula-Moral de Calatrava

El sondeo del Chorrón se ubica en la Cuenca de Granátula-Moral de Calatrava, denominada así por los autores de los trabajos citados anteriormente.

Se trata de una pequeña cuenca neógena sobre un zócalo del Macizo Ibérico, formada tras la reactivación Alpina de grandes fracturas tardihercínicas, en un marco de tectónica distensiva o de extensión: los límites corresponden bien a fallas normales o bien a fallas de desgarre.

El zócalo y bordes de la cuenca está constituido por materiales con bajo grado de metamorfismo: pizarras y cuarcitas. Su estructura es la de un sinclinatorio. El relleno de la cuenca tiene un espesor máximo de 200 m y está constituido por detríticos de todas las granulometrías, algo más gruesas hacia la base mientras que en el tercio superior predominan los materiales finos. Intercalados aparecen materiales de diferentes episodios volcánicos y la serie global culmina con dos costras calcáreas.

La cuenca de Granátula-Moral de Calatrava se engloba dentro de la clasificación oficial de Unidades Hidrológicas en ese cajón de sastre que son códigos 99: áreas prácticamente impermeables o con acuíferos solamente de interés local. Sin embargo, tras la aparición del fenómeno de El Chorrón, se han llevado a cabo estudios de hidrogeología regional con los siguientes resultados:

La zona de la cuenca ocupa una extensión de 259 km² y dispone de una escorrentía total media de unos 11 Hm³/año, de los cuales los recursos subterráneos son de 5,5 ó 6 Hm³/año. Sobre ella existen varios cientos de captaciones, un tercio de las cuales son antiguas norias o

cortos sondeos con una profundidad inferior a 40 m. Más de la mitad de los puntos de agua tienen profundidades de entre 40 y 100 m, y en el máximo está en los 180 m.

El 79 % de los pozos y sondeos aportan caudales inferiores a 10 l/s y excepcionalmente un sondeo suministra 60 l/s, pero situado junto al Embalse de la Vega del Jabalón. El conjunto de las captaciones extrae unos 4 Hm³/año, principalmente dedicadas a riego.

Dos mapas de isopiezas de la cuenca reflejan que la descarga natural del acuífero es hacia el Embalse de la Vega del Jabalón, el cual ocupa las cotas más bajas de la zona. También indican la existencia de importantes aportes de agua desde las cuarcitas hacia la cuenca terciaria, de hecho los autores señalan que de los 70 l/s de media que brotaban en El Chorrón, unas 28 proceden de aportes de los sedimentos terciarios y los 43 restantes por descenso en el nivel freático de las cuarcitas. Además de esta recarga lateral, el acuífero recibe una cierta aportación por medio de la infiltración eficaz de la lluvia sobre sus 259 km² de superficie.

2.2.4.c Características de El Chorrón

El chorro de agua surgente aparece en un sondeo realizado a percusión telescópica de 142 m de profundidad total. Sus características constructivas y la columna litológica aparece en la Figura 2.9.

Se pueden destacar dos aspectos:

- 1.- El sondeo siempre atraviesa niveles de rocas sedimentarias de la cuenca de Granátula-Moral de Calatrava, con la excepción de algunos pequeños niveles de rocas volcánicas.
- 2.- El sondeo no llega a alcanzar el basamento de la cuenca, formado por rocas metamórficas del Ordovícico.

El pozo empezó a usarse para riego de viñas en marzo del año 2000, con un caudal de extracción estimado de 15 l/s. El sistema de extracción consistía en la inyección de aire comprimido. El fenómeno comenzó a manifestarse el 25 de julio de 2000, al empezar a brotar agua por sí misma mezclada con arena y gases. Los propietarios taparon la boca del pozo con piedras, salió despedida la tubería de impulsión y se formó el chorro de agua, gas y arena (junto con algunas rocas de cierto tamaño) llegando a tener una altura de 60 m (ver Figura 2.9).

El fenómeno se prolongó durante 176 días, con caudales de agua de entre 60 y 75 l/s. El día 17 de enero de 2001 El Chorrón dejó de ser activo, habiendo arrojado durante su corta vida los siguientes materiales:

- Un volumen de agua del orden de 1 Hm³.
- Unos 50.000 m³ de material sólido. Este material se depositó en un área alrededor de la boca de unas 10 has., con un espesor medio de 20 cm y máximo de 40 cm, dando lugar a unos 20.000 m³ de sedimentos (Figura 2.10).
- Un volumen indeterminado de gas, formado básicamente por CO₂.

La emisión de estos materiales dio lugar a una lógica subsidencia del terreno en las inmediaciones del pozo. Se han detectado hundimientos hasta 185 m de distancia de la boca, pero de escasa magnitud: el máximo hundimiento es de tan sólo 44 mm.

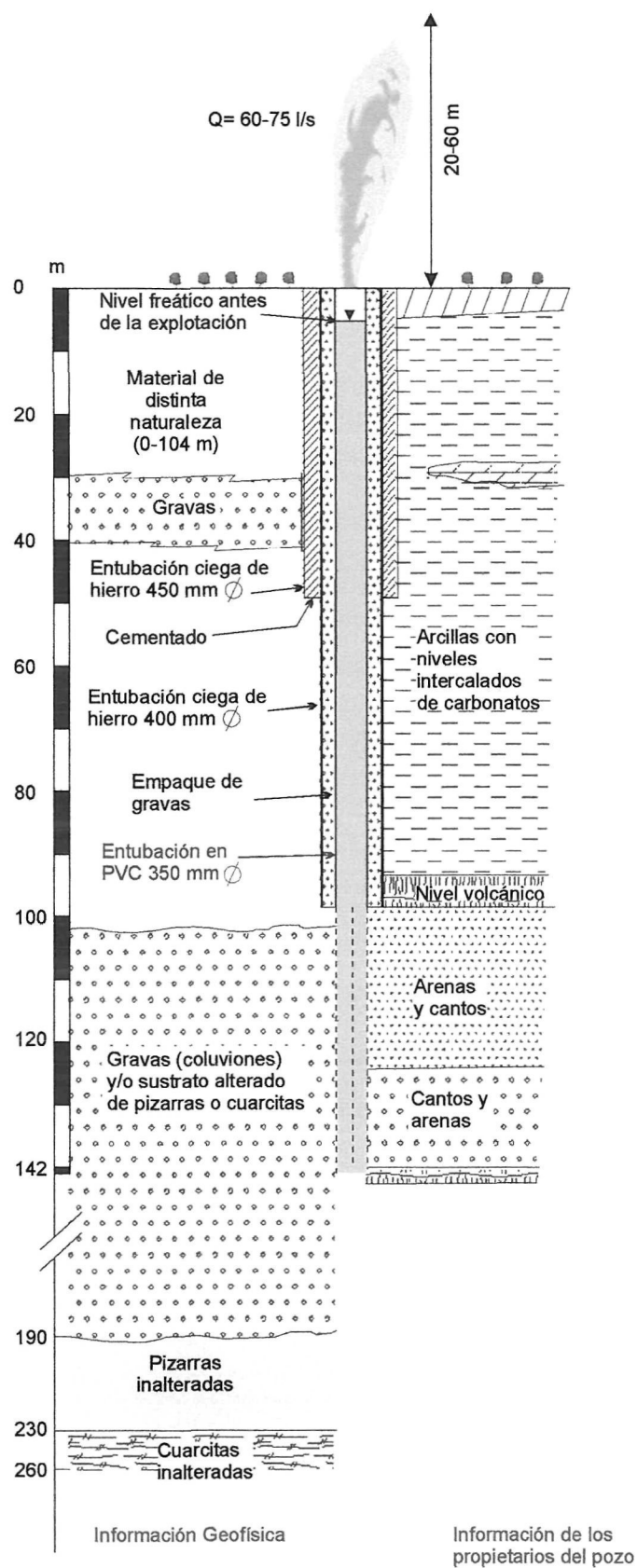


Figura 2.9 Corte litológico de El Chorrón, en Granátula de Calatrava (JCC-LM, 2001).

El fenómeno de El Chorrón se atribuye a la existencia de una acumulación de gas CO_2 en el tercio inferior de la cuenca sedimentaria, que constituiría un acuífero confinado o semiconfinado. El bombeo a que se sometió el sondeo provocó una disminución de la presión hidrostática, dando lugar a una súbita liberación de gas, que a su vez empujaba al agua para provocar la surgencia.

Se trata de un proceso análogo al que está provocando la aparición de pozos con elevados contenidos de gas carbónico en el acuífero del Alto Guadalentín, tal como se verá en el apartado 2.4.



Figura 2.10 Vista de la espectacularidad de El Chorrón.

2.2.4.d Comentarios al fenómeno de El Chorrón

En principio, el fenómeno de El Chorrón está bastante correctamente analizado en los trabajos anteriormente citados. En ellos se supone una acumulación de gas de origen volcánico en la parte inferior de la cuenca, en una zona confinada o semiconfinada y que el descenso de presión provocada por la explotación del pozo es la que desencadena El Chorrón.

Desde nuestro punto de vista, el tema del origen de El Chorrón aún requiere estudios más detallados. Además de estar en el interior de la cuenca, cabe suponer, como hipótesis, que el gas también podría estar almacenado en la base del zócalo, en las aguas de las cuarcitas a

las que los autores de los estudios conceden un importante papel en el balance hídrico del acuífero de la cuenca de Granátula-Moral de Calatrava. De hecho, suponen que 2/3 del agua procedía de las cuarcitas, luego también podría ser el origen del gas, estando semiconfinado por los materiales detríticos de la cuenca terciaria. En cualquier caso, si el gas es profundo, antes de llegar a los sedimentos terciarios, necesariamente habrá atravesado las rocas metamórficas del zócalo.

El fenómeno de El Chorrón nos aporta información para una mejor valoración de la relación hervideros-vulcanismo cuaternario en los Campos de Calatrava. En un trabajo previo, a los inicios de esta tesis, nos llamaba la atención la no muy fina correspondencia entre la situación espacial de las emisiones volcánicas y la posición de los hervideros. Ahora, esto debemos matizarlo atendiendo a los siguientes hechos:

1.- El relleno de los sedimentos de la cuenca también presenta materiales volcánicos que indican la existencia de otros puntos adicionales de emisión volcánica terciario-cuaternaria, no sólo los apreciables en superficie. Por tanto, la poca correlación hervideros-afloramientos volcánicos puede no ser significativa.

2.- No se conocen todos los puntos de emisión de gas profundo. El fenómeno de El Chorrón pone en juego la posible existencia de emisiones de gas CO₂ sin ninguna manifestación sensible en superficie, de tipo hervidero o mofeta.

El segundo punto es especialmente significativo, pues presupone o bien la existencia de emisiones difusas de CO₂ en el basamento, o la existencia de emisiones puntuales de gas que, al combinarse y difundirse en el volumen de agua de la cuenca, provoca simplemente un aumento en el contenido de CID del agua que circula en el acuífero. Estos procesos no darían lugar a la aparición de hervideros ni aguas carbónicas salvo si un sondeo en explotación altera la presión a la que se encuentra sometido el gas.

Rolandi et al. (2001) citan una serie de puntos en Campos de Calatrava con evidencias de flujos difusos de CO₂ puestas de manifiesto en perforaciones realizadas en los últimos 20-30 años. En concreto:

1.- Cuenca de Ciudad Real-Daimiel: máximo número de emisiones difusas en el sector Pozuelo-Carrión-Torralba.

2.- Cuenca de Corral-Ballesteros: en el sector Sur que se extiende por Corral-Cañada-Villar del Pozo-Ballesteros.

3.- Cuenca de Almagro: en el sector Oeste y Sur de Valenzuela.

4.- Cuenca de Argamasilla: borde Sur de Almodóvar-Puertollano.

5.- Cuenca de Aldea del Rey-Calzada, al borde Sur de Calzada de Calatrava y la depresión Norte del río Jabalón.

En la cuenca de Granátula-Moral de Calatrava, se sabe de la presencia de numerosos pozos que presentan burbujeo y que se localizan en el borde sur de la cuenca, en una franja de 2.5-3 km. de ancho y alargada en dirección N75°E.

La espectacularidad del fenómeno de El Chorrón dio lugar a considerar que el gas liberado llevaba almacenado miles de años. En principio no parece necesario un período de tiempo tan dilatado. No existen medidas del volumen de CO₂ gas emitido, ya que, debido precisamente a la presión de la surgencia, su medida era prácticamente inviable. Como un primer punto de partida, consideremos que en los hervideros de Karlovy Vary (Rep. Checa)

hay otro sondeo surgente, éste de carácter continuo, en el que la altura del agua sólo alcanza 5 m. En él la relación de volumen CO₂:agua es 3:1.

En el caso de El Chorrón podemos suponer inicialmente una relación 10:1, aunque quizás es una cifra algo excesiva. Esta relación implicaría que se habría emitido durante los 167 días de actividad una cantidad total de 10×10^6 m³ de CO₂ gaseoso, que en peso representa 19.600 Tm. Se puede tomar también como referencia la Font de la Pólvora, en Gerona, donde en el siglo XX se estuvo explotando de modo industrial el CO₂, con producciones diarias de 2 Tm (aproximadamente 1.000 m³/día), una cantidad similar a la que se produce en Buzias (Rumanía). Suponiendo esta producción como normal y extrapolable a la emisión profunda de CO₂ en la cuenca de Granátula-Moral de Calatrava, estaríamos hablando de la necesidad de solamente unos 25 años de acumulación de gas para justificar la cantidad total emitida durante la actividad de El Chorrón, no siendo por tanto necesarios los períodos citados de miles de años.

Parece evidente que El Chorro arrojó un flujo de agua y gas muy superior al flujo habitual, de hecho las cifras de balance hídrico no cuadran y hay que recurrir a una aportación de agua desde las cuarcitas. Sin embargo la relación de CO₂:agua es asumible como se comprueba a continuación:

- Una relación 3:1 implica una emisión de 5,8 g de CO₂ por litro de agua, cantidad normal, por ejemplo, en numerosas aguas carbónicas alemanas.
- Una relación 5:1 implica una emisión de 9,8 g de CO₂ por litro de agua, cantidad bastante elevada, pero asumible, en ciertas condiciones de P y T (y salinidad).
- Una relación 10:1, como la supuesta inicialmente para el Chorrón, sería excepcional, y supondría la liberación de unos 20 g de CO₂ por litro de agua, pero incluso en este extremo se pueden hacer varias matizaciones:

a) Un agua puede disolver esta cantidad de CO₂ si se encuentra a presiones suficientemente elevadas. En un acuífero confinado o semiconfinado se pueden producir tales presiones. La velocidad y violencia de surgencia en El Chorrón sugieren la existencia de altas presiones en profundidad. Las tablas de solubilidad de CO₂ en agua indican que a 25 °C 1 litro de agua pura a 10 bares (aprox. 10 atmósferas) de presión disuelve 12,3 g, justamente doble cantidad que a 5 bares. A 50 °C la solubilidad prácticamente se reduce a la mitad. En una disolución salina con NaCl 1M los 12,3 g se reducen a 10,1 g/l (Duan y Sun, 2003). Así pues, vemos que en cualquier caso nos encontraríamos con unas condiciones asumibles en un contexto tan poco corriente como el descrito. En Saratoga, por ejemplo, se encuentran aguas con P_{CO2} de 5 a 6 bares antes de producirse la desgasificación (Ruscitto, 2001).

b) No debiera presuponerse que todo el CO₂ emitido se encontraba originalmente disuelto en el agua; si las presiones no son suficientemente elevadas, una parte del CO₂ podría encontrarse formando una o mas bolsas gaseosas más o menos comprimidas dentro de la trampa geológica. La explotación del acuífero puede haber desencadenado la liberación de ese gas, que habría emergido en condiciones de desequilibrio junto al agua carbónica, y de hecho impulsando a ésta durante el rápido ascenso.

2.3 AGUAS CARBÓNICAS EN ANDALUCÍA

2.3.1 Introducción

Al Sur de Despeñaperros se han inventariado media docena de puntos o sectores concretos con manifestaciones de aguas carbónicas. La mitad de estas aparecen sobre los materiales paleozoicos de Sierra Morena, mientras que los otros tres aparecen a elevadas cotas sobre los mantos de Sierra Nevada.

A diferencia de los hervideros de Campo de Calatrava, en este caso todos los manantiales nacen en zonas con ausencia total de actividad volcánica reciente (Terciario-Cuaternario). El más oriental de los manantiales (Paterna del Río, Almería), se ubica a más de 80 km al NO de los afloramientos volcánicos de Cabo de Gata.

Por no dedicarlo un apartado específico, en este capítulo también se hace referencia a la única manifestación carbónica localizada en Extremadura: el pequeño manantial de La Fuente de la Huerta, sito en la localidad de Botija (Cáceres).

2.3.2 Aguas carbónicas en Sierra Morena

El más importante de los tres puntos de aguas carbónicas en Sierra Morena son los manantiales acídulos que han dado lugar al establecimiento balneario de Marmolejo (Jaén). Hoy en día permanece activo y también dispone de una pequeña planta de embotellado que abastece al mercado local.

Los tres manantiales primigenios del balneario, denominados Fuente Agria, San Luis y Buena Esperanza, brotan en una captación (pozo excavado) sobre el propio lecho (margen izquierdo) del río Guadalquivir, aportando en conjunto un caudal pequeño, no superior a 0,5 l/s. Posteriormente se han realizado sondeos en la margen derecha que también han localizado aguas carbónicas.

La geología de la zona está constituida principalmente por materiales detríticos del Triásico Inferior: conglomerados, arenas, arcillas, posiblemente con una cierta permeabilidad por fracturación.

El río Guadiana se ha encajado sobre estas rocas triásicas hasta alcanzar unas pizarras silúricas, en cuyas grietas es donde emergen las aguas carbónicas, cabe suponer que tras circular por discontinuidades, tanto en detríticos del triásico como por las pizarras del Silúrico. Oficialmente la zona se clasifica como unidad hidrogeológica 05.99.

Unos 40 km hacia el E de Marmolejo, aún en Jaén, sobre el lecho del río Rumblar, afluente del Guadalquivir, brota la Fuente Agria de Zocueca-Guarromán, en un contexto hidrogeológico análogo al de las aguas carbónicas de Marmolejo. Se indica en pasado ya que, al parecer, el punto de surgencia ha sido tapado por las obras de una depuradora. No era de caudal importante (0,3 l/s) y sin termalismo destacable (16,3 °C).

Su marco geológico aparece en la Figura 2.11: una cobertera de detríticos Triásicos, con un recubrimiento de areniscas, margas y arcillas del Terciario, seccionada por el encajamiento

del río Rumblar; este posee en superficie un afloramiento de rocas graníticas, en vez de pizarras, a través de las cuales las aguas circularían por fracturas.

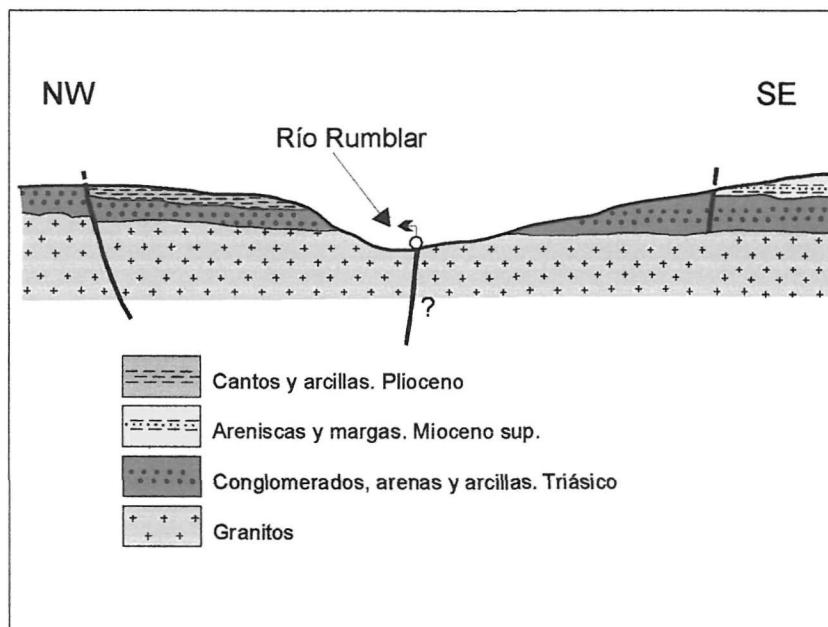


Figura 2.11 Marco geológico de la Fuente Agria de Zocueca-Guarromán (ITGE-JA, 1991).

La tercera área con surgencias carbogaseosas de Sierra Morena se ubica fuera de la provincia de Jaén, en la vecina Córdoba. Unos 40 km de la capital cordobesa en dirección NNW aparecen los balnearios de Fuenteagria de Villaharta y Peñas Blancas.

2.3.3 La Fuente de la Huerta (Botija, Cáceres).

En este apartado hacemos referencia al único punto identificado en toda la Comunidad Extremeña: La Fuente de la Huerta, en el municipio de Botija (Cáceres).

La información disponible procede del informe Junta de Extremadura (1992) en el que se realiza un inventario de manifestaciones termales y minero-medicinales en el territorio competencia de esa Junta.

De acuerdo con la ficha correspondiente a la Fuente de la Huerta, se trata de una surgencia que brota a 1 m de la superficie, con un caudal de 0,5 l/s. El manantial aparece sobre pizarras ricas en óxidos de hierro, mientras que la geología de la zona está ocupada por estas junto con grauwacas.

Antaño sirvió como casa de baños, y se trata de aguas ferruginosas (2 mg/l de hierro). Del fondo de la captación hay un continuo desprendimiento de burbujas, que unido al carácter

ferruginoso, parece confirmar que se trata de aguas carbónicas. No se han realizado análisis de gases, por lo que planea una cierta duda sobre el carácter carbogaseoso de esta agua; esta duda se refuerza por el bajo contenido en HCO_3^- de las aguas: tan sólo 110 mg/l. No obstante también hay que tener presente que, aunque poco frecuentes, pueden existir aguas carbónicas con tan bajos valores de bicarbonato y valores de pH ácidos, como acontece en las célebres aguas belgas de Spa.

En el citado inventario de la Junta de Andalucía también aparecen otros dos manantiales con desprendimiento de burbujas: los manantiales de Zorita y los Baños de San Miguel.

Haba y Rodrigo (1991) matizan que el primero es un manantial sulfuroso, en cuyo caso los gases desprendidos serían de H_2S y no CO_2 . Para el caso de los Baños de San Miguel, indican que el agua desprende olor, lo que lleva a la sospecha de que se trata también de gas sulfhídrico y su típico olor a “huevos podridos”.

2.3.4 Aguas carbónicas en Sierra Nevada

En las estribaciones de Sierra Nevada aparece la villa-balneario de Lanjarón, considerado como uno de los más importantes establecimientos de Andalucía, si no el que más, y con una importante planta embotelladora.

En el entorno de Lanjarón están inventariados cerca de un centenar de puntos de aguas de composición muy variada, dentro de las cuales aparece o se citan puntos de aguas carbogaseosas. De hecho, Lanjarón se asienta sobre un edificio tobaceo cuya génesis parece deberse a la descarga de aguas carbónicas, y consta que cuando se hicieron, en la década de los ochenta, nuevas captaciones para aumentar los recursos de envasado hubo que descartar los sondeos verticales por la elevada presencia de gas CO_2 . La solución fue realizar decenas de sondeos horizontales levemente inclinados, claramente descritos en Fernández-Rubio et al. (1983).

Esta gran variedad de calidad química de las aguas subterráneas de Lanjarón obedece a la gran complejidad litológica del entorno. Siguiendo los trabajos a pequeña escala sobre geología e hidrogeología del balneario, realizados por Arrese et al. (1969) y López Azcona y Fernández-Rubio (1980), los manantiales brotan en el entorno del contacto entre dos complejas estructuras originadas durante la orogenia Alpina:

- a) Complejo Sierra Nevada o Nevado-Filábride, aguas arriba de Lanjarón.
- b) Complejo Alpujárride, desde los manantiales hacia cotas inferiores.

En la zona que nos ocupa, el Complejo de Sierra Nevada aparece representado por dos unidades denominadas Lanjarón y Soportujar; la primera se inicia con micaesquistos grafitosos, seguidos de gneises datados como Triásico Medio; intercalados en estas rocas metamórficas aparecen mármoles.

La Unidad de Soportujar está en una posición más oriental que la de Lanjarón y de muro a techo se compone de micaesquistos, anfibolitas y mármoles.

El Complejo Alpujárride se define como una repetición de mantos de corrimiento en cada uno de los cuales se distinguen los siguientes tres conjuntos litológicos de edad Triásica (de muro a techo): filitas, calcoesquistos con yesos y dolomías con calizas.

Además de los mantos, el propio emplazamiento del balneario acontece sobre travertinos calcareo-ferruginosos de edad Cuaternaria, ubicado justo en el contacto entre los dos complejos.

Ante esta pléyade de litologías y de compleja tectónica, no es extraño que en el sector de Lanjarón aparezcan todo tipo de facies hidrogeoquímicas, cuya circulación subterránea en principio es por fracturas.

Cabe suponer que las principales fracturas conductoras son aquellas pertenecientes a una etapa final de la orogenia Alpina, que da lugar a fallas de extensión (o distensivas) a diferencia de las fracturas de los mantos que tendrán un carácter más compresivo.

Dentro de este amplio abanico de facies hidrogeoquímicas, Rodríguez Gordillo et al. (1981), proponen una división en tres tipos de aguas, mientras que en ITGE (1991), se propone una división más detallada en cuatro tipos:

1.- Aguas de mineralización débil y frías. El material acuífero sería las rocas metamórficas poco solubles del Complejo Sierra Nevada. Se trata de aguas oligominerales por circulación somera. Son las que actualmente se envasan bajo las etiquetas Salud (hay 28 puntos de agua denominados "Salud") y Fonteforte, ésta última como carbónica pero con gas industrial inyectado. Hay 56 puntos de agua con estas características.

2.- Aguas de mineralización media y frías. Hay un total de 27 puntos.

3.- Aguas de mineralización fuerte, cloruradas, ferruginosas. Serían los puntos de agua llamados Baños nº 1 y 2, Salado-1, Capuchina, Ferruginosa, Hotel Parque, Capuchina-2 y Capuchina-Lanjarón.

4.- Otros seis manantiales o captaciones más que tienen una mineralización media, facies bicarbonatada cálcica magnésica. A esta agua se le atribuye una circulación por los mármoles y dolomías.

Ninguno de los dos tipos de autores citados anteriormente indica explícitamente qué puntos de agua en concreto son los de carácter carbónico.

Madoz (1845) hace referencia a que las fuentes de la Salud y de Gómez son acidulo-gaseosas. Más recientemente, García Ayuso y Fuentes (1980) aportan la siguiente información:

- Manantial Salud-1, oligomineral, bicarbonatada cálcica, ligeramente carbónica.
- Manantial Salud-2, oligomineral, bicarbonatada clorurada, sódica, muy carbónica.
- Manantial Gómez o San Vicente, oligomineral, bicarbonatada cálcica.

Aparece una primera discrepancia ya que San Vicente (o Gómez) no aparece como carbónica. Tampoco se le da carácter carbónico a los manantiales Baños ni Capuchina con 852 mg/l y al menos 1.037 mg/l de bicarbonato respectivamente.

Actualmente se envasan tres aguas procedentes de Lanjarón: “Lanjarón” (Manantial Salud), “San Vicente” y “Fonteforte”. Las dos primeras aparecen en la Figura 2.12, mientras que la etiqueta de la tercera aparece en la ficha de inventario correspondiente. Esta última no hay duda de que se trata de un agua carbónica artificial, con gas CO₂ añadido de origen industrial; ni Salud ni San Vicente llevan indicación de agua con gas, y sus contenidos en bicarbonato son muy bajos: 118 y 78,7 mg/l respectivamente.

Posiblemente toda esta confusión esta provocada por el alto número de puntos de agua calificados como minero-medicinales y que a varios puntos de naturaleza química distinta se les da el mismo nombre junto a una numeración; así, en el inventario de aguas minerales de Lanjarón se encuentran hasta 29 puntos de agua bajo el topónimo Salud.



Figura 2.12 Reproducción de las etiquetas de las aguas de Lanjarón correspondientes a los manantiales Salud y San Vicente.

Para salir de este cúmulo de dudas hemos optado por recurrir a los datos de los análisis químicos, y considerar como carbónicas aquellas aguas de Lanjarón que presenten elevado contenido en bicarbonatos, que se recogen en la siguiente tabla:

| TOPONIMIA | HCO ₃ ⁻ (mg/l) | ORIGEN INFORMACIÓN |
|-------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| CAPUCHINA-A | 1037,2 | Rodríguez Gordillo et al. (1981) |
| CAPUCHINA-B | 2020,8 | Rodríguez Gordillo et al. (1981) |
| CAPUCHINA | 2312,7 | López Azcona y Fdez.-Rubio (1980) |
| SALADO | 738,2 | López Azcona y Fdez.-Rubio (1980) |
| BAÑOS | 852,5 | Rodríguez Gordillo et al. (1981) |

Tabla 2.1 Manantiales de Lanjarón con altos contenidos en bicarbonatos.

Posiblemente el manantial Capuchina de López Azcona y Fernández-Rubio (1980) sea el mismo punto que Capuchina-B de Rodríguez Gordillo et al. (1981). Además, dada la clara contundencia con que García Ayuso y Fuentes señalan el manantial Salud-II como carbónico, también se ha incluido en la base de datos de aguas carbónicas, aunque en este caso en el análisis químico aportado por Gordillo et al. (1981) el valor de HCO₃⁻ sea de tan sólo 305 mg/l, quedando una puerta abierta a la duda de si el manantial de donde se obtuvo la muestra era con seguridad el manantial Salud fuertemente carbónico.

Sin salir de las Alpujarras, y a tan sólo 15 km hacia el ENE de Lanjarón aparece la **Fuente Agria de Pórtugos**, manantial claramente ferruginoso y carbónico. El primer carácter se manifiesta en la formación de un paisaje de aspecto desértico, todo de color rojizo a consecuencia de la aireación que provoca una cascada con la consiguiente precipitación de los hidróxidos de hierro.

El contexto geológico es análogo al de las aguas de Lanjarón: la emergencia aparece cerca del contacto entre los Complejos Nevado-Filábride y el Alpujárride (ver Figura... corte geológico). Una zona de tectónica compleja, con superposición de mantos de corrimiento en las que aparece una variada gama de litologías: mármoles, gneises, micaesquistos, calizas, dolomías, filitas y cuarcitas en edades permo-triásicas.

Por la posición topográfica, parece que las aguas proceden de circulación a través de fracturas o discontinuidades de los micaesquistos del manto de Veleta. Pero dada la compleja estructura de la zona conviene no descartar la posibilidad de que en su circulación profunda se pongan en contacto con otras de las litologías citadas. Su caudal es relativamente alto (1,5 l/s) con los que suelen aparecer en las aguas carbónicas estudiadas, si bien manifiesta variaciones estacionales.

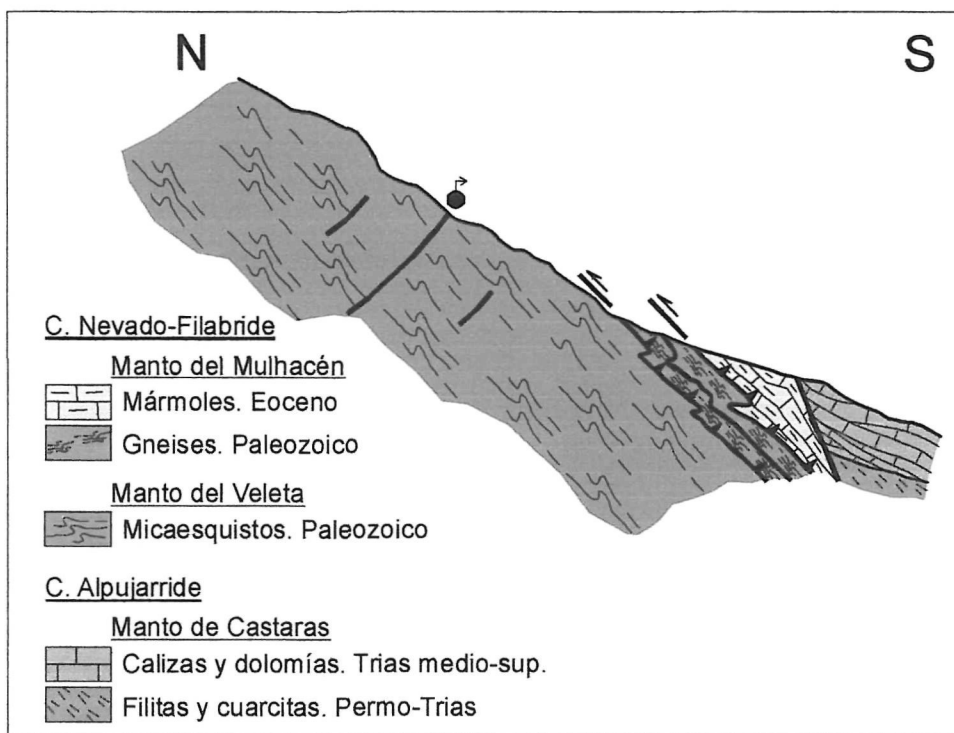


Figura 2.13 Corte geológico de la Fuente Agria de Pórtugos (ITGE-JA, 1991).

Prácticamente en el mismo contexto geológico aparece la **Fuente Agria de Paterna del Río**, situada ya en Almería, aunque próxima al límite provincial con Granada. Por tercera vez las aguas se encuentran cerca del contacto entre el Complejo Nevado-Filábride y el Alpujarride (ver Figura 2.14) y en principio el agua circula por los mantos del primero.

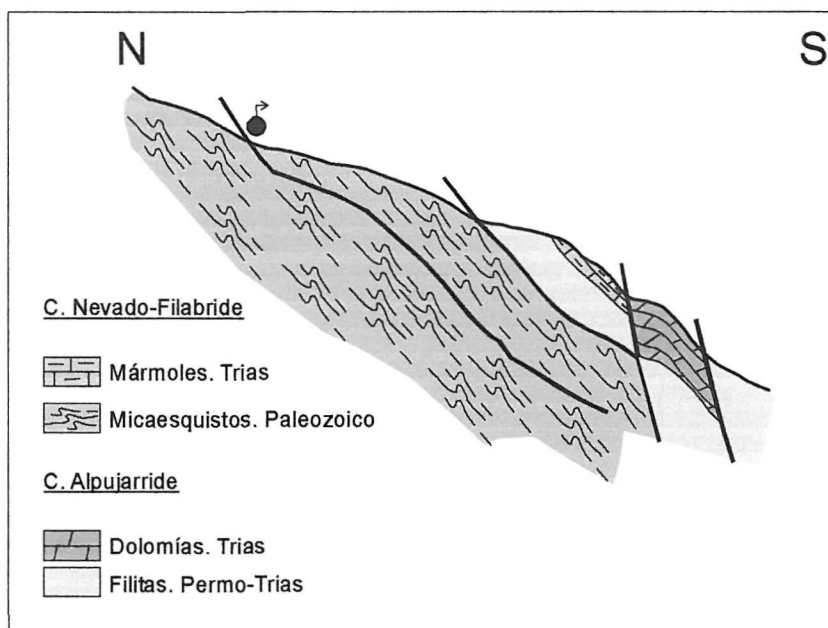


Figura 2.14 Corte geológico de la Fuente Agria de Paterna (ITGE-JA, 1991).

Sin embargo, a pesar de la similitud de contexto hidrogeológico y del adjetivo “agria”, cabe la posibilidad de que no sea realmente carbónica, tal como parece indicar su baja concentración en bicarbonatos, 192 mg/l (análisis ITGE-JA, 1991, en Anexo II).

Por último, también dentro de la provincia de Almería, pero ahora en su extremo opuesto, junto a la provincia de Murcia, existió otro manantial carbónico: la Fuente Picante de Urcal, de pequeño caudal y que muy probablemente se encuentre seca. Probablemente la Fuente Picante de Urcal enlaza con la manifestación carbónica de Los Guiraos, a unos 10 km de distancia solamente.

2.4 LOS GASES EN EL ACUÍFERO DEL ALTO GUADALENTÍN

La presencia de emisiones de CO₂ en el acuífero del Alto Valle del Guadalentín es un aspecto relativamente reciente en comparación con las tradicionales aguas carbónicas. El tema ha sido tratado en detalle por Cerón en su tesis doctoral, de donde salvo indicación en contra, se ha obtenido toda la información hidroquímica sobre esta zona.

2.4.1 Introducción

La unidad hidrogeológica número 07.28 Valle de Guadalentín tiene rango de subsistema acuífero formando parte del sistema nº 47 junto con los subsistemas Vega Alta del Segura, o unidad hidrogeológica 07.23 y la Vega Media y Baja del Segura o unidad hidrogeológica 07.24 (SGOP-ITGE, 1990).

Aquella unidad Valle del Guadalentín tiene forma rectangular extendiéndose sobre una superficie de 700 km², en dirección suroeste a noreste desde la localidad de Puerto Lumbreras hasta la de Alcantarilla. Queda limitada al noroeste por la Sierra de Espuña y al SE por las elevaciones de las Sierras de Almenara y Carrascoy. Comprende los términos municipales de Puerto Lumbreras, Lorca, Totana, Alhama de Murcia, Librilla y parte del municipio de Murcia.

La superficie de la unidad está recorrida por cauce del río Guadalentín afluente de la margen derecha del Segura. El acuífero tiene declaración de sobreexplotación desde 1987.

2.4.2 Marco Geológico

El Valle del Guadalentín consiste en una fosa tectónica, limitada por notables fallas de dirección SW-NE y rellena de importantes espesores de sedimentos (Figuras 2.15 y 2.16). El Mioceno aparece representado por margas con arenas, conglomerados y arcillas, margas con yesos, conglomerados y calcarenitas. Sobre éstos aparecen conglomerados, arenas, limos y arcillas del Pliocuatrnario, que constituyen el acuífero propiamente dicho.

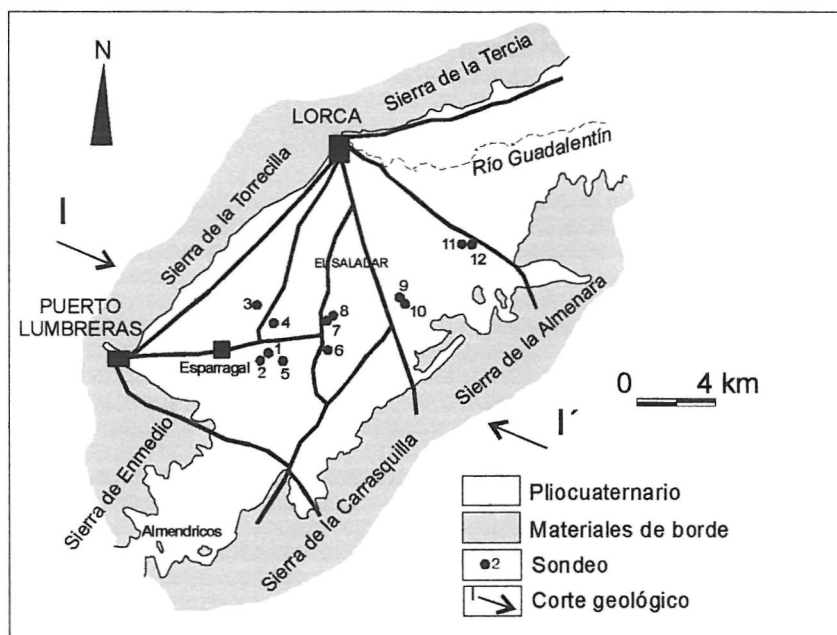


Figura 2.15 Geología sintética del área del Alto Guadalentín. (Cerón, 1995, modificado de otros autores).

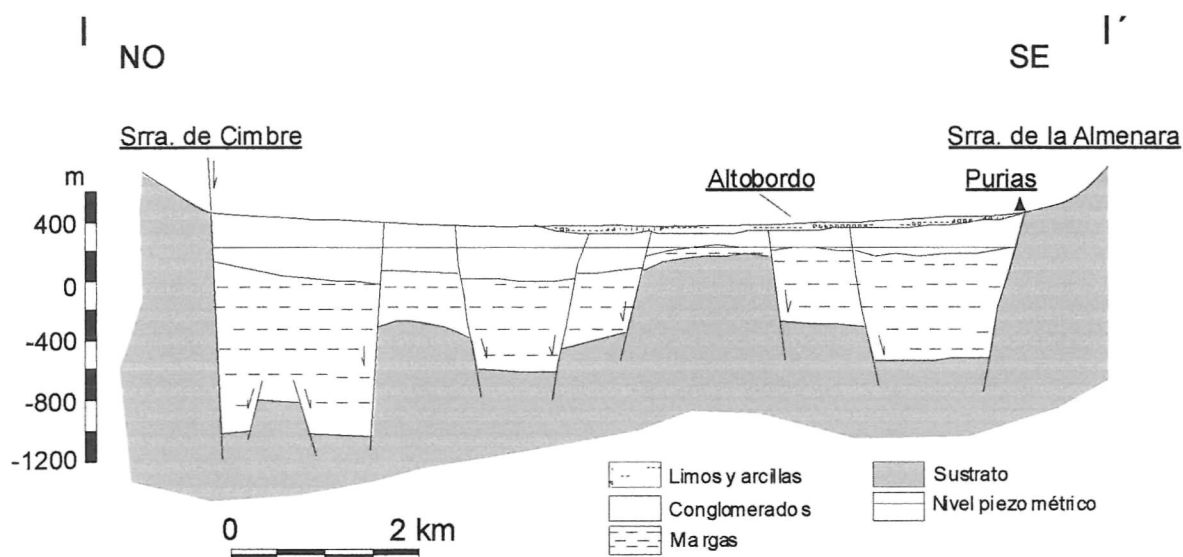


Figura 2.16 Corte geológico del acuífero del Alto Guadalentín (en Cerón, 1995, modificado de Anónimo, 1985).

El basamento de la cuenca aparece formado por materiales de las Cordilleras Béticas. En concreto (Cerón y Pulido, 1994): rocas del complejo Nevado Filábride (micasquistos, cuarcitas, neises y mármoles del Permo-Trías), de las Unidades Intermedias (pizarras, filitas, cuarcitas, calizas, diabasas, metabasitas y yesos, también del Permo-Trías), el Complejo Alpujárride (filitas, micasquistos, cuarcitas, areniscas y metaconglomerados del Paleozoico, más calizas y dolomías del Triásico) y finalmente del Complejo Maláguide (areniscas, cuarcitas y conglomerados del Pérmico y Triásico).

2.4.3 Características Hidrogeológicas

Los sedimentos recientes del Valle del Guadalentín constituyen un acuífero libre con porosidad intergranular, dentro del cual cabe distinguir dos sectores según una línea que coincide aproximadamente con el trazado de la carretera de Lorca a Águilas (IGME, 1980):

- Alto Guadalentín. En éste se concentran los principales recursos hídricos subterráneos de la unidad así como el mayor grado de explotación. Ocupa una superficie de unos 235 km² limitada al este, sur y oeste por las margas miocenas y esquistos paleozoicos impermeables, mientras que el límite norte es convencional, en un sector donde abundan las intercalaciones de niveles arcillosos. Lo conforma un único acuífero formado por gravas y arenas de elevada transmisividad, con espesores normalmente superiores a los 250 m y en ocasiones hasta 550 m.

- Bajo Guadalentín. El acuífero está formado por niveles permeables, variables en número, espesor y continuidad lateral, pero en general son de menor interés hidrogeológico que el Alto Guadalentín. La profundidad del agua oscila entre los 20 y 130 m, con un descenso continuo de 1 a 3 m/año en zonas de sedimentos cuaternarios, aunque en otros sectores se producen ascensos a consecuencia de los excedentes de regadío.

La sobreexplotación está generando una bajada continuada de niveles piezométricos que para el período 1975-81 supone un descenso entre 7 y 44 m. En la evolución de los niveles piezométricos no se aprecia ni la recarga de la lluvia ni el efecto de las extracciones por bombeo, lo cual se justifica por la escasa alimentación por infiltración de las precipitaciones y por la alta transmisividad de los materiales. Los ejes de drenaje están condicionados por las intensas explotaciones, las cuales se localizan en los sectores donde la permeabilidad es mayor. Estos coinciden con la prolongación de las ramblas de Nogalte, Viznaga, Torrecillas, Alta y Béjar (Rodríguez Estrella et al., 1983).

Los materiales del Mioceno están considerados como impermeables y pueden llegar a tener espesores totales del orden de 1.000 m. Las cuarcitas, calizas y dolomías del substrato son susceptibles de comportarse como acuíferos, pero tal aspecto de la unidad hidrogeológica apenas ha sido estudiado.

Las entradas de agua se realizan por dos vías (ITGE, 1993b):

- Infiltración eficaz de la lluvia y de las aguas superficiales que circulan por arroyos, para la que se indican valores de unos 20 Hm³/año (7 según SGOP-ITGE, 1990).
- Infiltración por retorno de exceso del agua aplicada a los regadíos, que se evalúa en unos 40 Hm³/año (22 en SGOP-ITGE, 1990).

Dado el grado de sobreexplotación que sufre la unidad, con extracciones por encima de los recursos renovables, las descargas naturales hacia el río o hacia unidades limítrofes se supone que deben de ser nulas. Los bombeos han aumentado desde 24 Hm³/año en 1974, a unos 105 Hm³/año en la década de los noventa.

Según la red de calidad del ITGE (Hornero et al., 1992) la facies hidroquímica más frecuente en el Alto Guadalentín es la sulfatada-clorurada cálcico-magnésica. La menor salinidad se encuentra cerca de Puerto Lumbreras, con valores de 1.500 a 2.500 mg/l, aumentando de este a oeste hasta alcanzar los 4 g/l de sólidos disueltos por litro. En las proximidades de la localidad de Lorca se llega a superar los 5 g/l debido a la presencia de materiales evaporíticos.

El Alto Valle del Guadalentín representa un caso particular de contaminación. A causa de la sobreexplotación del acuífero se han liberado gases provenientes de su parte inferior. El componente mayoritario del gas corresponde al dióxido de carbono, que supone aproximadamente un 80 % del total y le confiere un sabor picante al agua. A la vez este proceso está provocando un calentamiento del agua, de 28 a 32 °C y un incremento de la salinidad (hasta 2,7 g/l). Además de esta pérdida de calidad del agua, se produce un deterioro progresivo de las captaciones y grupos de bombeo, estimándose unos daños de al menos 150 millones de pesetas al año (Rodríguez Estrella et al., 1987).

Datos analíticos más recientes informan también de la presencia de concentraciones elevadas de hierro y manganeso, generalmente superiores a 1 g/l (Solís et al., 1994). Los trabajos de Cerón (Cerón et al., 1993; Cerón y Pulido, 1994) proponen que el CO₂ es de origen profundo, proveniente del manto y/o de génesis metamórfica por descarbonatación de las calizas del substrato y que se trataría de una continuación del propuesto Cinturón Carbogaseoso de Europa Occidental (Maisonneuve y Risler, 1979).

2.4.4 Las aguas de Los Guiraos

Los Guiraos es un pequeño municipio almeriense, cercano al límite con la provincia de Murcia y próximo al área ocupada por sedimentos del acuífero del alto Guadalentín. En principio la localidad está en una zona de la cuenca Sur en la que no está definida ninguna unidad hidrogeológica.

Cerca de la localidad, un par de sondeos muy profundos presentaron problemas de explotación por la presencia de altos valores de CO₂ disuelto.

Se trata de un nuevo ejemplo de manifestación carbogaseosa, en el entorno del volcanismo de Cabo de Gata, cuya existencia había pasado desapercibida de no haber sido perforados esos sondeos.

Los Sondeos de Los Guiraos se encuentran fuera del ámbito específico de la tesis de Cerón (1995). No obstante, el mismo autor y su director han analizado el tema en un par de publicaciones (Cerón y Pulido, 1996a y b) e igualmente se hace referencia a esta agua en el informe IGME (1983). De estas tres publicaciones se entresacan los datos que se describen en las siguientes líneas.

Las aguas aparecen en dos sondeos próximos, Los Guiraos 1 y Los Guiraos 2, de 393 y 303 m de profundidad. El primero resultó surgente cuando se perforó (anterior a 1975) con un caudal de 115 l/s, que en los inicios de la década de los noventa se había reducido a tan sólo 50 l/s con extracción por bombeo y el nivel deprimido a 36 m.

Posiblemente el nivel acuífero lo forman los manantiales Pérmicos de las Cordilleras béticas, representados en esta zona por filitas, dolomías, cuarcitas, areniscas, diabasas y yesos; sobre estos aparecen niveles (¿confinantes?) de margas, areniscas y arenas del Mioceno, que a su vez están recubiertos por un cuaternario en la Rambla del río Guazamara (Figura 2.17).

Las aguas de Los Guiraos tienen un elevado contenido en bicarbonatos (en torno a 1.000 mg/l) aunque la facies predominante es sulfatada cálcica. Presentan un carácter termal (35 °C) pero matizable al tratarse de aguas que proceden de un sondeo de 400 m, o sea que 12 °C se pueden justificar con un gradiente medio de 1°C/33 m. Su antigüedad es de varias décadas como lo demuestra la ausencia de tritio en análisis realizados en 1978 y 1982 (IGME, 1983).

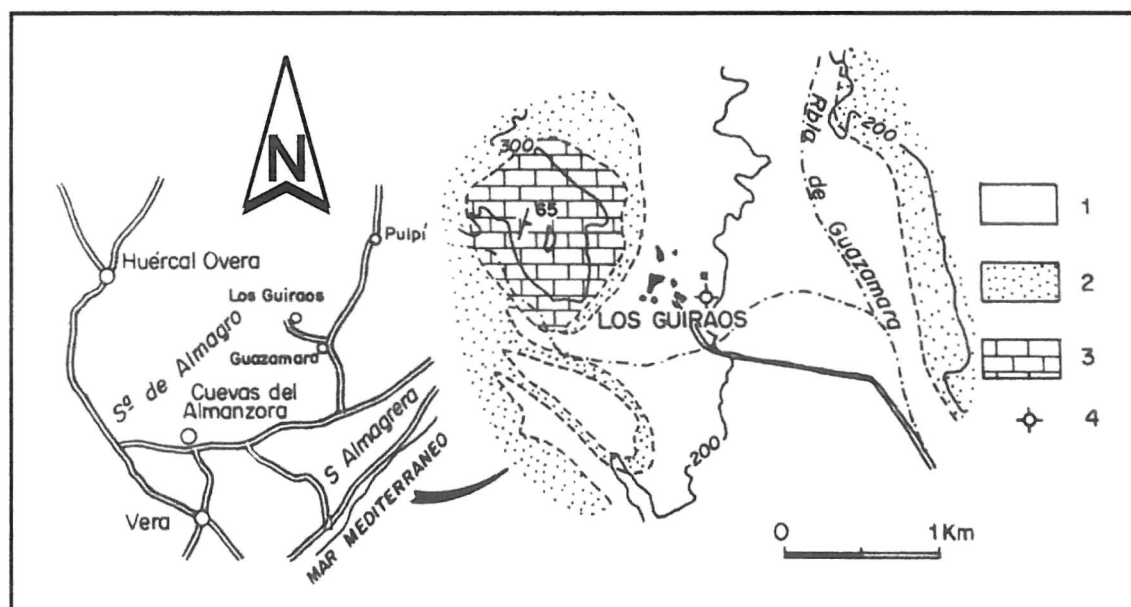


Figura 2.17 Marco geológico del sondeo de Los Guiraos. 1: Conglomerados, arenas, limos y arcillas (Cuaternario). 2: Margas y areniscas (Mioceno). 3: Filitas, cuarcitas, calizas, areniscas y diabasas (Pérmico). 4: Sondeo. En Cerón y Pulido Bosch (1996), que a su vez lo simplifican de Espinosa et al. (1973).

2.5 LOS HERVIDEROS DE COFRENTES

En la Comunidad Autónoma Valenciana el único punto con aguas carbónicas son los tres manantiales carbónicos que han dado lugar a la creación del todavía activo Balneario de Cofrentes.

El establecimiento de baños se ubica sobre las rocas sedimentarias mesozoicas de la cordillera Ibérica, afectadas por plegamiento y deformación durante la orogenia Alpina. En concreto las surgencias están sobre materiales triásicos en una fractura vertical que pone en contacto unas dolomías en facies Muschelkalk con estratos verticales de areniscas y arcillas de la facies Keuper (Figura. 2.18).

A nivel regional, el conjunto de materiales triásicos se consideran el límite impermeable que separa, por su margen Oeste, a la unidad hidrogeológica 08.29-Mancha Oriental, de las unidades 08.27 y 08.28 (Caroch Norte y Sur respectivamente) situadas más hacia el Este del corte de la Figura 2.18.

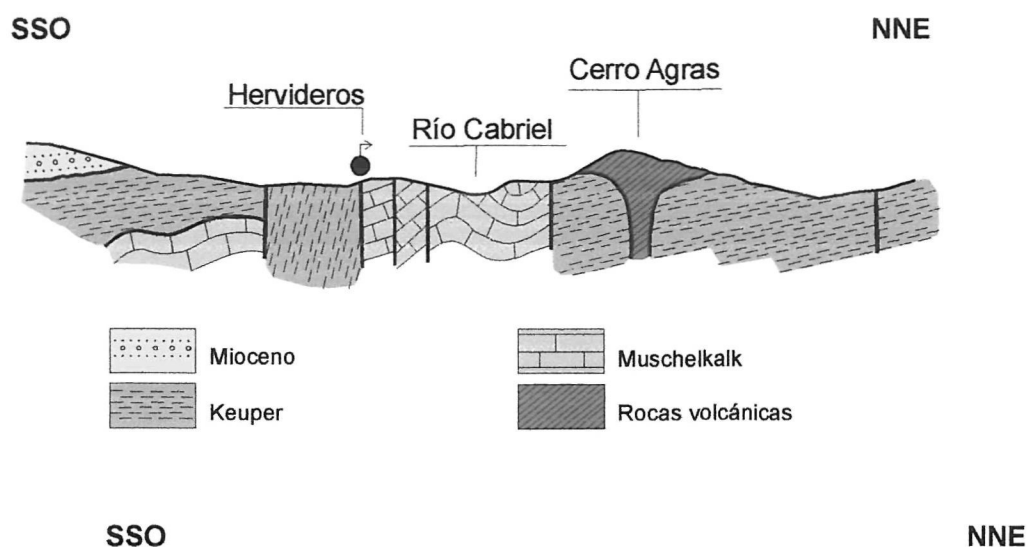


Figura 2.18 Corte geológico de los Hervideros de Cofrentes (ITGE-CV, 1991).

El Triásico en el entorno de los hervideros aparece en las facies germánicas clásicas, si bien, de acuerdo con la cartografía MAGNA (IGME, 1980c), no afloran en la hoja correspondiente los sedimentos del Bunter. Dentro de la variedad de litologías de baja permeabilidad del triásico, conglomerados, areniscas, arcillas, yesos, margas y dolomías, cabe suponer que sean éstos últimos los que constituyen el acuífero por el que circulan las aguas gasocarbónicas. Estas pueden presentar una cierta permeabilidad secundaria por fracturación, y tienden claramente a ser más permeables que los materiales del Keuper. No obstante, aunque las aguas circulen por los carbonatos del Keuper, también se ponen en contacto con

los materiales salinos del Keuper, pudiendo ser la disolución de sus sales el origen de la elevada salinidad de los hervideros (más de 500 mg/l de Cl⁻).

El origen del CO₂ presente en los hervideros se relaciona con la presencia de una escasa, pero reciente actividad efusiva. Tal como se recoge en la Figura 2.18, los manantiales se encuentran a menos de 2 km del volcán de Cerro Agras, la única manifestación volcánica en toda la región, junto a un dique que aflora en el cerro del castillo de Cofrentes. Se trata de basaltos olivínicos datados mediante métodos radiactivos por Sáenz y López Marinas (1975 en IGME 1980) entre 2 y 1 millón de años, lo que viene a situarlas en un Cuaternario Antiguo (Pleistoceno Inferior y Medio).

El hervidero principal brota en el sótano del propio edificio balneario, en una balsa de 50 m² donde se almacena el agua y se bombea para los usos terapéuticos. No se han encontrado datos sobre el caudal, pero el hecho de regularse en la balsa parece indicar que no es elevado, por ejemplo de varios l/seg.

En los alrededores del Balneario de Cofrentes aparecen otros dos puntos de aguas carbónicas (Villanúa, 1998):

a.- El Pozo Fuentemina, de similar calidad química que el agua del balneario, pero con sólo 254 mg/l de CO₂ libre (García Puertas et al., 1998).

b.- El denominado Hervidero Chico, situado a 1 km al Norte del balneario. Su nombre ya señala que aporta un menor caudal que el hervidero principal.

2.6 FUENTES PICANTES EN CATALUÑA

2.6.1 Introducción

Cataluña es una de las regiones ibéricas con mayor presencia de manifestaciones de aguas carbónicas, y más concretamente en la provincia de Gerona. Popularmente estas manifestaciones son denominadas como “fuentes picantes” (*fonts picants*).

Al igual que en otras zonas, esta agua han dado lugar a la instalación de establecimientos balnearios y plantas de envasado de agua, algunas todavía en activo especialmente en la localidad de Caldas de Malavella, donde aún hoy hay dos balnearios y se envasan cuatro marcas distintas de agua mineral natural. Además se trata de las únicas aguas carbónicas claramente termales (60 °C) por lo que se les dedica un apartado específico.

A diferencia de otras zonas, las aguas carbónicas catalanas fueron usadas para la obtención de gas CO₂ industrial, permitiendo una floreciente actividad económica durante la primera mitad del siglo XX. Esta actividad industrial decayó hasta extinguirse con la obtención de gas CO₂ como subproducto de otras actividades, principalmente la producción de abonos agrícolas.

2.6.2 Marco geológico general

Las aguas carbónicas catalanas aparecen en el contexto de las Cordilleras Costero Catalanas y cuencas sedimentarias anexas, cuya geología sintética puede apreciarse en la Figura 2.19.

La cordillera está formada por rocas metamórficas de bajo grado (esquistos y pizarras y cuarcitas) todas del Paleozoico, e intruídas por cuerpos graníticos tardihercínicos.

La tectónica Alpina da lugar a la aparición de una serie de cubetas (La Selva, Ampurdán, Vallés), rellenas por sedimentos terciarios, fundamentalmente neógenos. También afloran en estas cubetas rocas sedimentarias mesozoicas, pero sin ninguna relación espacial con las aguas carbónicas. El cuaternario está representado por sedimentos aluviales, tapizando parte de las cubetas terciarias y los márgenes de los cursos de agua.

Desde el Mioceno hasta el Cuaternario se originó un vulcanismo basáltico asociado a importantes fracturas de dirección NW-SE. Tradicionalmente, se considera a este vulcanismo como el responsable de la presencia de las distintas manifestaciones de aguas carbónicas del extremo nororiental de la Península (Solé, 1946; Llopis, 1951).

A la vista de la figura 2.19, cabe indicar que todas las aguas carbónicas se encuentran, o bien en el interior de los macizos elevados de rocas plutónicas y metamórficas, o bien sobre las fracturas de contacto entre éstos y las cubetas sedimentarias terciarias; en ambos casos su área de recarga parece encontrarse sobre estos materiales endógenos.

2.6.3 Aguas carbónicas en las Caldas de Malavella

Dentro del propio casco urbano de la localidad gerundense de Caldas de Malavella brotan varios manantiales de aguas termales que ya fueron conocidos y usados en época de los romanos.

En base al detallado estudio que Llopis (1951) realizó acerca de estos manantiales, se encuentra que se agrupan en:

1.- Grupo de manantiales del Puig de las Ánimas. Son los que abastecen a la planta envasadora del agua “Vichy Catalán” así como al balneario del mismo nombre, ubicados alrededor de esa pequeña elevación (puig = cerro). El caudal conjunto de cuatro manantiales no supera los 0.6 l/s correspondiendo la mayor parte a la llamada “Fuente Grande”.

2.- Grupo de la Mina. A tan sólo 500 m de las de Vichy y formado por sólo dos surgencias: el principal es La Mina con 2,86 l/s y escasos 0,22 l/s por parte de la Fuente de Raig d'en Mel. La primera toma su nombre de una zanja para drenaje que accidentalmente dio lugar a la aparición del agua a 56-60 °C. Abastece al Balneario Prats y se envasan con la denominación de “Malavella”, nombre que al parecer significa “piedra pómez” en catalán.

3.- Grupo de Sant Grau. A mitad de camino entre los dos grupos anteriores. Según Llopis (1951) son cinco manantiales que suman un flujo conjunto de tan sólo 1 l/s y actualmente se utilizan para el envasado de las marcas “Imperial” y “San Narciso”. Se ha

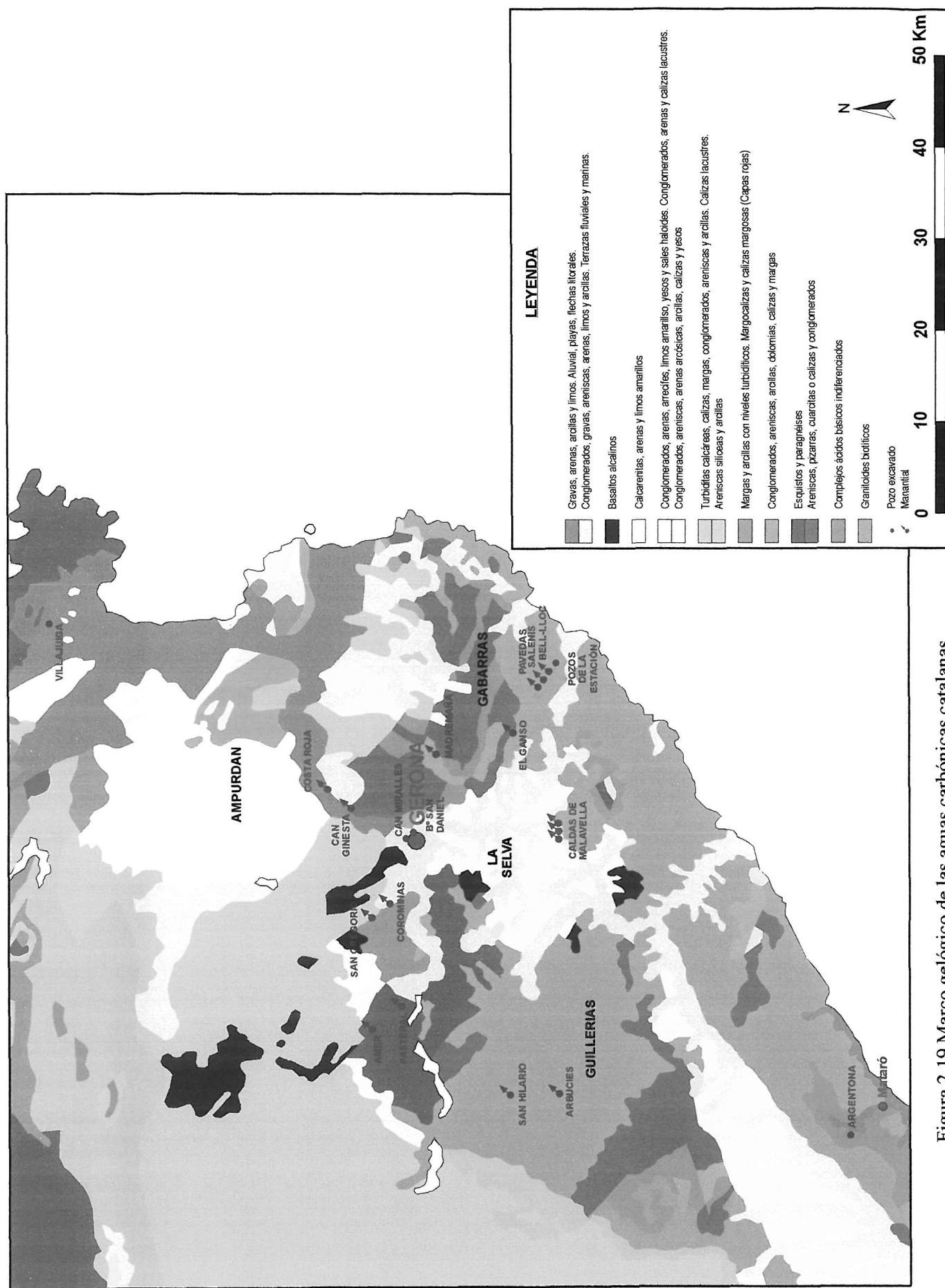


Figura 2.19 Marco geológico de las aguas carbónicas catalanas

supuesto que San Narciso procede al menos en parte del manantial del mismo nombre. No se ha podido encontrar más información concreta sobre los puntos de aguas carbónicas de estas caldas. Por comparación con lo sucedido en las explotaciones de aguas carbónicas de Galicia y Norte de Portugal, cabe suponer que se han debido realizar sondeos con el fin de incrementar el caudal de estos manantiales.

Siguiendo con la detallada descripción de Llopis (1951), en el casco urbano de Caldas de Malavella aparecen las litologías que se representan en la Figura 2.20:

a.- Un zócalo granítico del cual proceden las aguas termales, por circulación en fracturas. Que el agua carbónica brota en diaclasas se aprecia perfectamente en la base del pozo de La Mina.

b.- Sobre este, un nivel de arenas y gravas, con porosidad intergranular que forma un nivel acuífero, captado por varios pozos en el casco pero sin agua carbónica termal. Vendría a ser el borde Sur de la cuenca sedimentaria de La Selva.

c.- La colmatación de una antigua turbera constituida por arcillas con alto contenido en materia orgánica.

d.- Una capa de travertinos dando lugar a un pequeño nivel acuífero libre (1-8 m de espesor) en el que se pueden mezclar aguas carbónicas con aguas frías de infiltración directa. La génesis de estos travertinos parece estar ligada a la descarga de las aguas carbónicas. Coronando la serie, por último aparece el típico nivel edáfico.

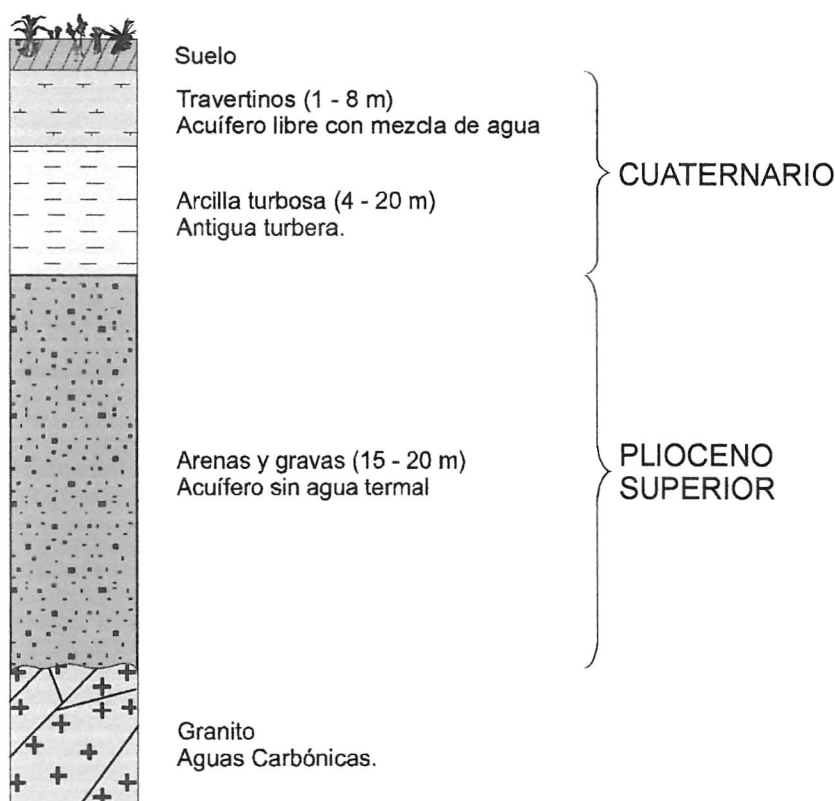


Figura 2.20 Columna litológica general en el entorno de las Caldas de Malavella (modificado de Llopis, 1951).

El nivel de gravas y arenas, formaría parte de los materiales acuíferos incluidos en la unidad hidrogeológica 10.09 La Selva, pero ésta no corresponde al material en el que se originan las aguas carbónicas, sino que estas proceden de la circulación en el zócalo, como ya dejó expresado Llopis (1951). Este autor, además propone un corte geológico con indicación concreta de las fallas individuales que alimentan a cada grupo de manantiales (Figura 2.21).

Las aguas carbónicas al alcanzar los travertinos forman un solo nivel acuífero de manera que cualquier modificación es uno de los manantiales afecta al caudal de los restantes. Este hecho se confirma por:

1.- En 1941 se rebajó el nivel del manantial Vichy en 0,4 m provocando una merma en las demás surgencias de aguas carbónicas.

2.- Posteriormente se hizo un pozo de 7 m en La Mina que no sólo afectó sino que dejó secos los restantes manantiales. Tras revestir las paredes del pozo (mas bien arqueta) volvieron a su posición original.

Una última consideración sobre las Caldas de Malavella es la presencia de una intrusión volcánica a favor de las mismas fracturas por las que circulan las aguas y que llegan a aflorar en la superficie.

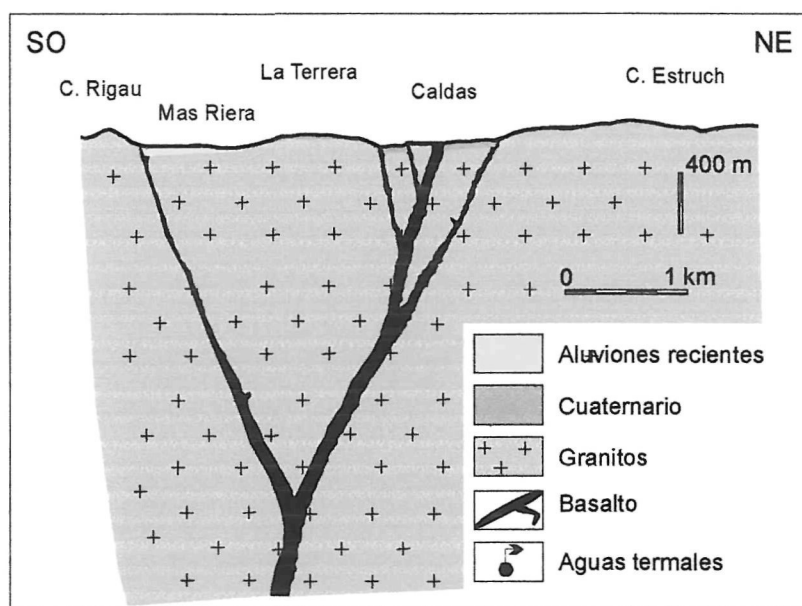


Figura 2.21 Corte geológico de Caldas de Malavella (Llopis, 1951)

2.6.4 Fuentes Picantes en Girona

Se trata de un grupo de manantiales y pozos carbónicos que aparecen en los alrededores de la propia ciudad de Girona siguiendo una directriz N-S que según Solé (1946) se corresponde generalmente con una falla que pone en contacto las rocas metamórficas del

Paleozoico Inferior con los sedimentos terciarios (en este caso eocenos) de la cuenca de La Selva (Figura 2.22).

Siguiendo esa directriz, desde el Sur hacia el Norte, se obtiene el siguiente listado de manifestaciones de aguas carbónicas:

- 1.- Fuente de La Pólvara (Gerona capital, Barrio de San Daniel)
- 2.- Can Miralles y Fuente del Hierro (Gerona capital, Barrio de San Daniel)
- 3.- Pozos de El Pedret (Gerona capital, Barrio de El Pedret)
- 4.- Fuente d'en Lliure (Gerona capital)
- 5.- Fuente del Congost (Celrá)
- 6.- La Ginesta (Campdorà)
- 7.- Costa Roja (San Julián de Ramís)

La Fuente de La Pólvara de San Daniel, en el barrio del mismo nombre, es la más célebre; todavía existe una marca de agua envasada denominada “San Daniel” que aprovecha ese prestigio, si bien el agua no procede de la primigenia Fuente de la Pólvara. Inicialmente consistía en tres charcas con burbujeo de CO₂, situadas sobre un aluvial, cercanas al contacto mecánico entre el Terciario y los metasedimentos del Paleozoico Inferior.

En 1908 las charcas fueron acondicionadas como pozos perforados para la extracción industrial de CO₂ (Figura 2.23).

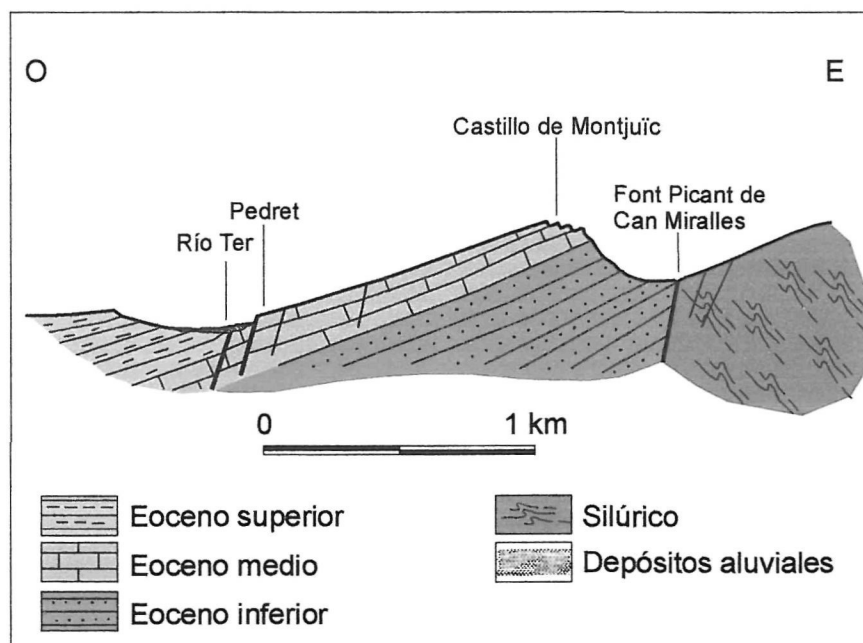


Figura 2.22 Marco geológico de fuentes picantes de los alrededores de Gerona (Solé, 1946).

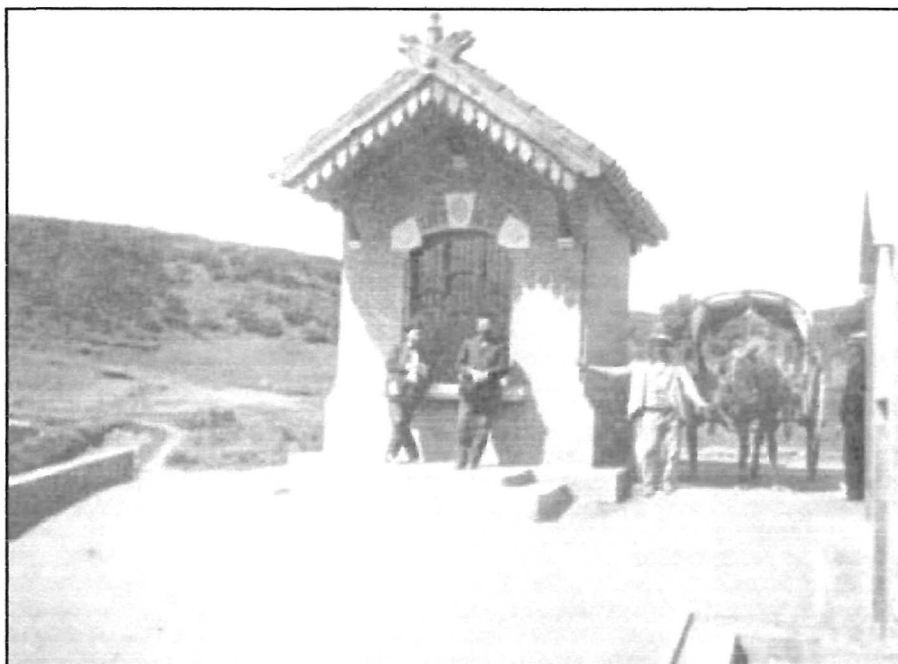


Figura 2.23 Fotografía de finales del siglo XIX de la Fuente de la Pólvara, Manantial de San Daniel en Gerona (García del Río, 2002).

El pozo más productivo (Fuente de La Pólvara), de 38 m de profundidad, aportaba un caudal de 2.670 l/h de CO₂ (equivalente a 126 Kg/día) y según García del Río (2002) estuvo en servicio hasta la década de los ochenta con una producción de 2000 Kg/día de CO₂.

La Fuente Picante de Can Miralles también era un manantial de escaso caudal que al equiparse como pozo excavado para la obtención de CO₂ llegó a suministrar hasta 2 l/s. También se ubica sobre un contacto por falla (Figura 2.22) entre areniscas rojas eocenas y pizarras del Paleozoico Inferior. La captación consistió en tres pozos excavados de 10, 15 y 30 m de profundidad cuyos gases se enviaban hacia los pozos de la Fuente de La Pólvara.

Otras dos fuentes carbónicas en el Barrio de San Daniel fueron la Fuente d'en Fita y la del Ferro. Esta segunda quedó seca tras entrar en servicio los pozos de Can Miralles.

Más hacia el Norte, en el Barrio gerundense de El Pedret, y a lo largo del cauce del río Ter aparecían otras charcas con burbujeo de anhídrido carbónico; incluso los vecinos del citado barrio hicieron uso doméstico de las aguas carbónicas de diversos pozos excavados.

Como puede apreciarse en el corte geológico de la Figura 2.22, en este caso el río Ter circula sobre fallas que afectan sólo a los sedimentos terciarios, no aflorando el zócalo paleozoico en superficie.

La Fuente d'en Lliure brota en el fondo de un barranco pero no en la misma falla terciario-paleozoica, sino en un sector donde solo afloran pizarras, calcoesquistos y cuarcitas del Paleozoico Inferior.

La Fuente de Can Ginesta era otra surgencia natural, posteriormente acondicionada como pozo para captación de CO₂ y llevarlo hasta los pozos de Can Miralles. En este caso sí que el manantial está sobre el contacto por falla Paleozoico-Terciario. En la misma fractura, a 200 m. de distancia aparecía la Fuente de Can Raba, cuya descarga desapareció con la explotación del pozo de Can Ginesta.

La Fuente Picante del Congost de Celrá también surge con su pobre caudal en el contacto Paleozoico/Terciario. En el detallado trabajo de inventario de Font (1982) también se recoge la existencia de otras dos manifestaciones carbónicas en Celrá: una charca con burbujeo próxima a la fuente picante y un pozo de 16 m de profundidad para servicio a una gasolinera.

Por último, aparece la Fuente Picante de San Julián de Ramis sobre un aluvial bajo el cual subyacen arenas, arcillas y margas terciarias, más en el contexto de la cuenca sedimentaria del Ampurdán que en la Selva. Cerca de la Fuente aparece una fractura en la que afloran esquistos ordovícicos, de cuyas fracturas y diaclasas deben proceder las aguas carbónicas. En los alrededores de ésta, un pozo para abastecimiento de la empresa Torras-Hostench encontró aguas carbónicas, ahora a 30 °C, mientras que en ninguno de los anteriores se supera los 20 °C.

Por último, y ya dentro de la cuenca sedimentaria de El Ampurdán, existe una manifestación de aguas carbónicas pero no como surgencia natural, sino mediante un pozo petrolífero (Gerona-2) de 3,5 km de profundidad.

2.6.5 Los granitos de las Gabarras y las Guillerías

Este apartado hace referencia a una serie de manifestaciones carbónicas que tienen en común el estar localizadas en todos los casos dentro de los plutones graníticos de los macizos de Las Gabarras y Las Guillerías.

El mayor número de puntos de agua se da en las estribaciones de Las Gabarras. Una de las más célebres es la Fuente Picante de Madremaña, cuya fama dio lugar al establecimiento de una pequeña planta embotelladora a principios del siglo XX. Se trata de un manantial de 0,4 l/s que brota en una fractura que pone en contacto granitos con esquistos del Ordovícico (ver Figura 2.24). Esta ha sido la vía de intrusión de un dique de pegmatita y por la posición topográfica el agua debe de proceder de circulación por los granitos. Cabe señalar un nivel de esquistos con materia orgánica.

Otro caso de aguas relacionadas con fracturas son las manifestaciones de Salenis y Bell-Lloc, las cuales aparecen alineadas según una directriz N20°W. En opinión de Solé (1946) se corresponde con una importante fractura que en algún tramo presenta un dique de pórfido.

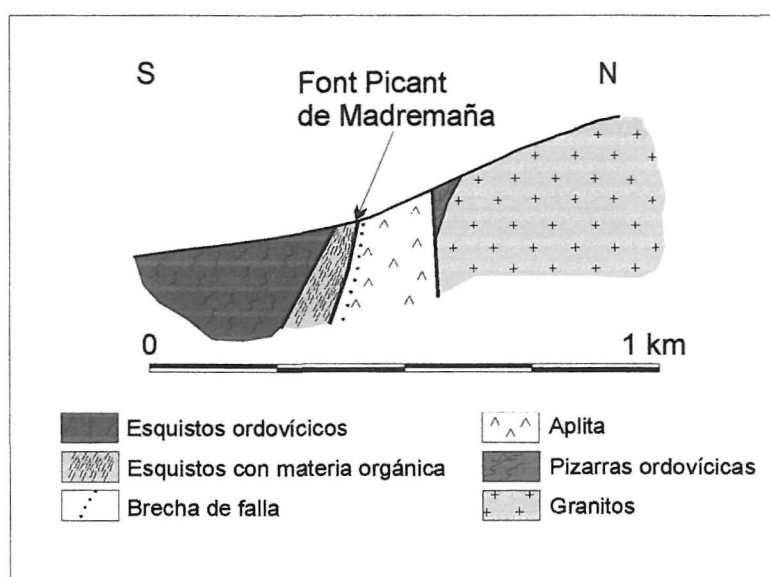


Figura 2.24 Corte geológico de Madremaña (Solé, 1946).

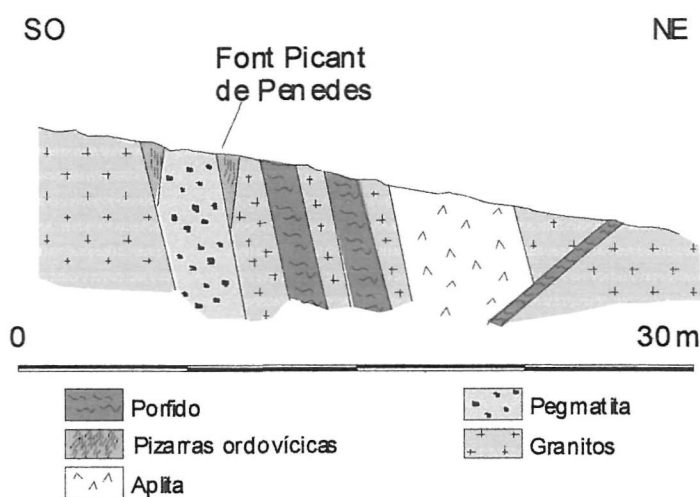


Figura 2.25 Corte geológico de la Fuente de Penedes (Solé, 1946).

Desde el NW al SE de la citada alineación y siguiendo la descripción de Solé, las manifestaciones de aguas carbónicas son:

1.- La Fuente de Penedés, de tan sólo 0.03 l/s de caudal. Fluye sobre un dique de textura porfídica en el que aparecen, a modo de pinzamiento, unos pequeños niveles de pizarras (Figura 2.25).

2.- La Fuente Picante de Bell-Lloc, también de exiguo caudal, en este caso tan sólo 0,003 l/s.

3.- Manantial de Salenis, brotando en medio de granitos y que en tiempos sirvió para una planta embotelladora (Figura 2.26).

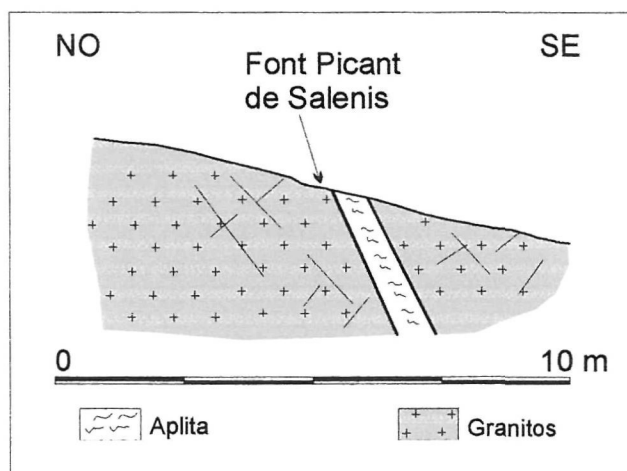


Figura 2.26 Corte geológico de la Font Picant de Salenis (Solé, 1946).

4.- La Fuente del Plato, situada cerca de la extinta planta embotelladora de Salenis y que parece que en estos últimos años ya no brota.

5.- Pozos de la Estación de Font Picant, cuyo nombre ya es significativo. Existieron 4 pozos excavados someros el aluvial del torrente Penedes (¿Riera Salenis?) que captaban aguas carbónicas que circulaban por el sustrato de granodiorita porfídica.

Una tercera manifestación de aguas carbónicas en los plutones graníticos de las Gabarras son dos pequeñas fuentes: la del Ganso y la de Can Basil. La primera incluso ha dejado de manar. Ambas aparecen en medio de Las Gabarras en un contacto entre el granito y la roca metamórfica de caja sin que, según Solé (1951), se aprecie ninguna fractura en superficie.

En el área granítica de Las Guillerías se han inventariado sólo dos puntos de aguas carbogaseosas: San Hilario Sacalm y la pequeña Fuente Picante de Arbucies.

La primera es la más célebre, dispone de declaración de utilidad pública y dio lugar a un establecimiento de Baños (San Hilario u Hotel San Martín) e incluso dispuso de una pequeña embotelladora. El balneario, hoy fuera de servicio, se abastecía de tres manantiales: San José, Sta. Escolástica y Sta. Teresa, que brotan y se alimentan de aguas que circulan por granodioritas, granitos biotíticos y leucogranitos.

No se ha recogido más información hidrogeológica, salvo que se ha realizado una datación con ^{14}C (ITGE, 1993a), que fecha las aguas en 27.776 años. Pero este no es un valor representativo ya que lógicamente la mayor parte del carbono disuelto es de origen profundo y por tanto radioquímicamente muerto.

La Fuente Picante de Arbucies es un manantial de interesante caudal (0,6 l/s) cuya existencia habría pasado desapercibida de no encontrarse junto a las captaciones del agua mineral Font Regás (agua envasada no carbónica); por esa razón aparece indicada en el informe del ITGE (1993a) sobre las aguas envasadas catalanas.

Tal como se aprecia en el corte de la Figura 2.27 se trata de agua de circulación por granitos, aunque también cabe la posibilidad de una recarga desde rocas metamórficas paleozoicas. No se dispone de análisis químicos y dada su baja salinidad (145-159 $\mu\text{S}/\text{cm}$) planea una cierta duda sobre su carácter carbónico.

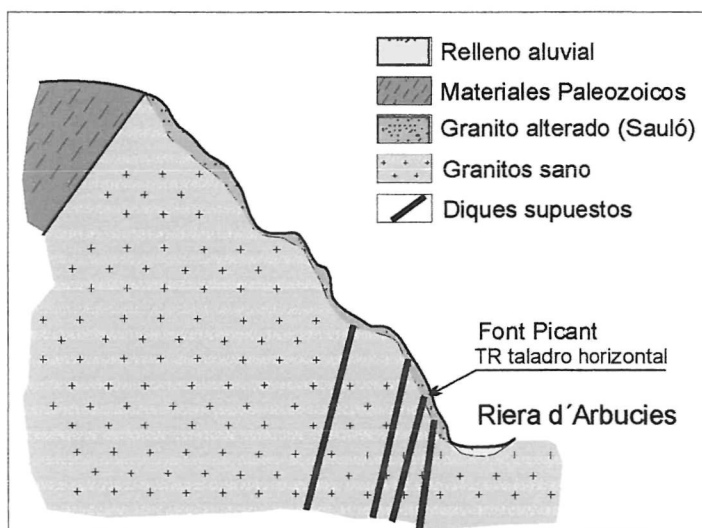


Figura 2.27 Corte geológico de Arbucies (ITGE, 1993a).

2.6.6 Grupo de aguas Amer-San Gregorio

En el presente grupo se incluye una serie de manantiales carbónicos situados más o menos en el paralelo de Gerona capital, al occidente de la urbe. Además de su proximidad geográfica tienen en común:

- 1.- el situarse sobre o en las proximidades de importantes fracturas de dirección general NW-SE a través de las cuales se han intruido los basaltos terciario-cuaternarios de la zona volcánica de Olot.
- 2.- El proceder sus aguas de circulación a través de rocas metamórficas del macizo de las Guillerías.

La más famosa de todas estas fuentes picantes es la de Amer, situada a escasos metros del aluvial del cauce del río Brugent, de manera que cabe en lo posible una mezcla del agua no carbónica del aluvial con la específica de la fuente carbónica. La fuente aparece sobre la traza de una gran fractura (Figura 2.28) paralela al cauce del río Brugent, que pone en contacto los siguientes materiales (ITGE, 1994a):

- a.- Rocas metamórficas del Ordovícico: esquistos, pizarras y cuarcitas. Estos son el área de alimentación subterránea de la fuente.

b.- Conglomerados, arenas y arcillas del Eoceno.

La falla queda oculta justamente a partir de la posición del manantial a causa del aluvial Cuaternario del río Brugent, a la vez que el manantial está tapizado por un pequeño cono derrubios.

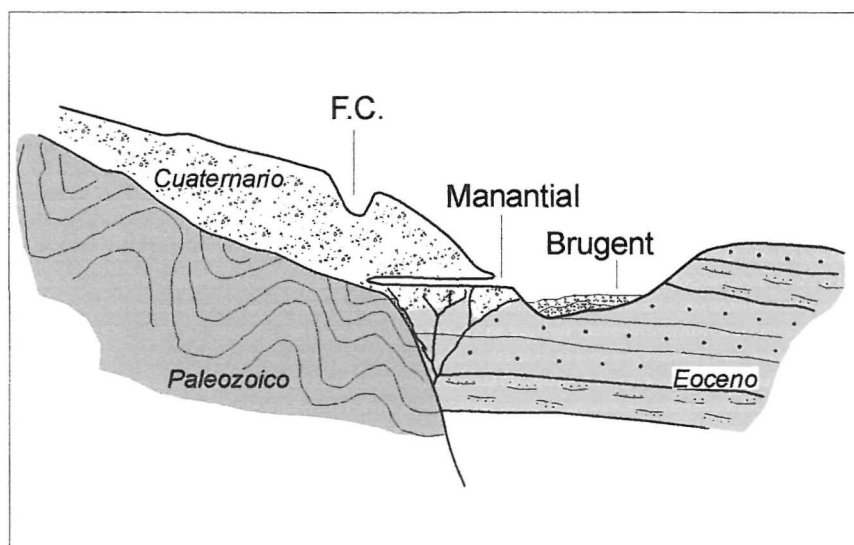


Figura 2.28 Corte Geológico mostrando la antigua galería de captación del agua de Amer (IGME, 1953).

El manantial de Font Picant dio lugar al establecimiento de un balneario, hoy cerrado, perto también a una pujante actividad de envasado; las aguas se comercializan bajo la marca comercial Font Picant, si bien se trata de aguas a las que se les añade un dióxido de carbono diferente al original del manantial.

Siguiendo el cauce del río Brugent hacia el Sur, y antes de su desembocadura en el Ter, aparece el pequeño manantial de La Sella en análogo contexto geológico e hidrogeológico que Amer: la exigua recarga del manantial, con un caudal de tan solo 0.08 l/s, se produce sobre los materiales paleozoicos del borde occidental del Macizo de Las Guilleras, y éste aparece sobre una falla, paralela al río Brugent, que pone en contacto el paleozoico con los niveles de terrazas del río, aquí mucho más desarrolladas que en la zona de Amer.

Las rocas paleozoicas son esquistos, cuarcitas, anfíbolitas y paragneises de edad indeterminada entre el Cámbrico y el Ordovícico, y ahora aparecen intruidas por pequeños plutones de granitoides sinorogénicos (IGME, 1983b).

Entre estas dos fuentes picantes, París y Albert (1976) hacen referencia a la Fuente del Pastoral, cuya situación es actualmente desconocida incluso para los vecinos de la zona; en cualquier caso el contexto geológico sería análogo al de la dos aguas carbónicas antes citadas.

Quedan por considerar otras dos fuentes más que en este caso aparecen en la fractura NW-SE, o cerca de ella, que pone en contacto el sector más nororiental de Las Guillerías con el importante relleno sedimentario de la fosa de La Selva. Se trata del manantial de Corominas, con un escaso caudal de 0,08 l/s y de la Fuente de San Gregorio, que presenta un destacado caudal de 0,5 l/s.

2.6.7 Aguas de Vilajuiga y Argentona

Para terminar con este inventario de las aguas carbónicas catalanas sólo quedan dos áreas con manifestaciones carbónicas y que tienen en común su alejamiento de las manifestaciones anteriormente descritas:

a.- El Balneario de Vilajuiga, situado al Norte, que es la manifestación más septentrional.

b.- Los pozos carbónicos de los alrededores de Argentona. A diferencia de todas las anteriores manifestaciones, son las únicas aguas carbónicas fuera de la provincia de Gerona, estando situada en la de Barcelona.

El Balneario de Vilajuiga se encuentra a unos 30 km al Norte de las manifestaciones carbónicas de Gerona, en medio de la localidad del mismo nombre. Hoy en día la actividad de balneoterapia ha cesado, pero continúa un pequeño comercio de agua envasada bajo la marca Vilajuiga. Al parecer el agua se obtiene de pozos excavados de unos 25 m de profundidad, donde se ubicaba el manantial primigenio.

Las aguas carbónicas nacen justamente en la zona de contacto por fractura entre (IGME, 1994b):

1.- Zócalo de granitos hercínicos, entre los que permanecen algunos pequeños afloramientos de la roca de caja: areniscas y grawacas del Cámbrico y Ordovícico.

2.- Los sedimentos de relleno de la cuenca de El Ampurdán, que en los alrededores de Vilajuiga son simples coluviones que tapizan un zócalo somero que se hunde más notablemente a un par de km al Sur, mediante una falla de directriz NW-SE paralela a la que pasa por Vilajuiga.

Dentro de la cuenca aparecen emisiones de rocas volcánicas recientes, y en concreto hay un pequeño afloramiento de basaltos a tan solo tres km al SW de Vilajuiga (IGME, 1994b).

Los sedimentos de relleno del sector Norte de la cuenca de El Ampurdán conforman las unidades hidrogeológicas 10.01 (Baix Muga y Fluvia) y 10.03 (Empordà). Pero no hay duda de que las aguas de Vilajuiga proceden de las estribaciones montañosas del borde de la cuenca, que en este caso son los granitoides hercínicos con algunos retazos de las areniscas y grauwas de la roca de caja.

Por oposición a Vilajuiga, las aguas carbónicas de los alrededores de Argentona también se ubican alejadas del núcleo principal de aguas de Gerona, a unos 30 km al Sur.

En este caso la estructura geológica es más simple ya que, como se puede apreciar en las Figuras 2.29 a y 2.29 b, todas las manifestaciones están situadas en medio de granodioritas y leucogranitos hercínicos de la Cordillera Costero-Catalana, atravesadas por diques de

diversa naturaleza: aplitas, pegmatitas, pórfidos y cuarzo. Otra observación es que los puntos de agua tienden a ubicarse a bajas cotas (ver Figura 2.29 b). Como es habitual, estas rocas graníticas se consideran impermeables a nivel regional o con acuíferos de interés local (Código 10.99).

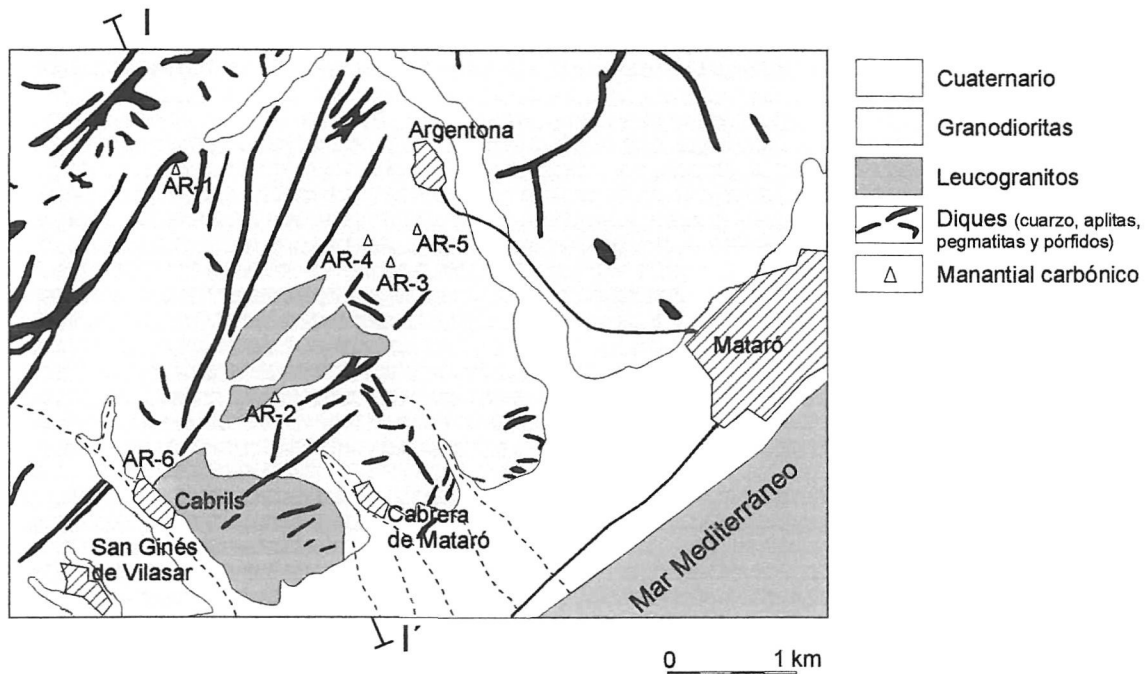


Figura 2.29 a Marco geológico del agua de Clará (IGME, 1984b).

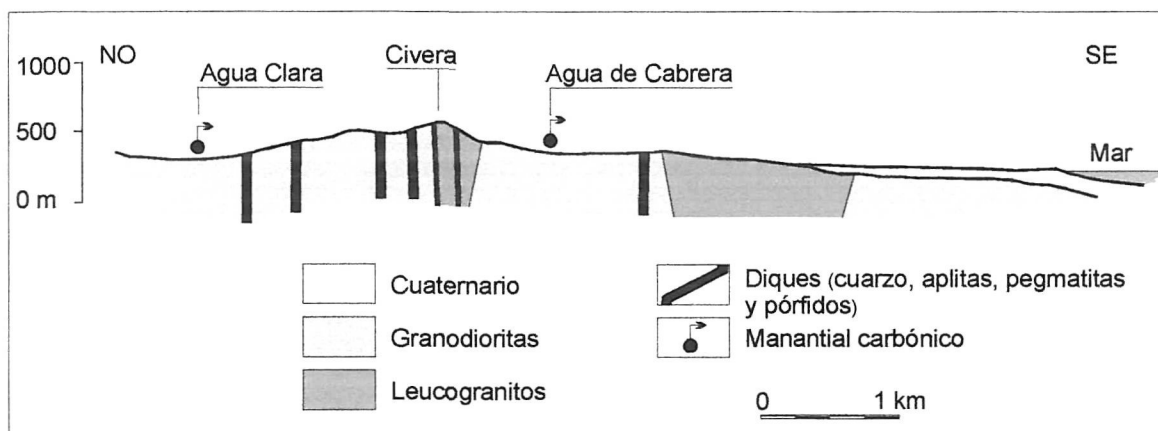


Figura 2.29 b Corte geológico del agua de Clará (IGME, 1984b).

2.7 ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LA GEOLOGÍA E HIDROGEOLOGÍA

2.7.1. Análisis geológico

Una primera nota geológica sobre las manifestaciones de aguas carbónicas, es que aparecen situadas preferentemente sobre materiales que forman un zócalo, tanto sobre rocas plutónicas como metamórficas, asociadas a la orogenia Hercínica. Este es el caso de las principales agrupaciones presentes en Galicia, Norte de Portugal, Campos de Calatrava, área de Gerona, y de las manifestaciones de aguas de la Huerta y la alineación Villaharta-Marmolejo-Guarromán. La alineación de las aguas carbónicas de Lanjarón-Portuguos-Paterna parecen provenir de los materiales más o menos metamorfizados de del complejo Alpujárride, mientras que las aguas carbónicas del Alto Guadalentín tienen una relación más genética con el zócalo de la cuenca que no con el relleno sedimentario. Solamente en el caso de Cofrentes el contexto geológico esta formado por rocas sedimentarias, en este caso por materiales del Trias en facies Germánicas clásicas, deformadas por la orogenia Alpina.

Una segunda nota característica es que las surgencias tienden a ubicarse preferentemente sobre fracturas de carácter extensivo, las directrices de dichas fracturas ya son más variables dependiendo del área concreta de manifestación de las aguas.

El caso más claro es el de las aguas carbónicas gallego-portuguesas, donde es muy clara la asociación con grandes fracturas de dirección N-S ó N 20° E . Las aguas Catalanas tienden a ubicarse en fracturas N 45° W y en menor medida N-S que es también la directriz de la fractura sobre la que emergen los Hervideros de Cofrentes.

Pero más que una directriz concreta, que lógicamente dependerá de la historia geológica local, la característica más común es que las surgencias tienden a ubicarse justamente en fracturas de borde, que ponen en contacto los materiales del zócalo con cuencas sedimentarias terciarias vecinas.

La tercera nota característica es una clara relación espacial entre una parte de las surgencias de aguas carbónicas y emisiones de basaltos recientes en la península Iberica, tal como puede apreciarse en la Figura 2.30.

Los Hervideras de Campos de Calatrava y las fuentes picantes de Cataluña se relacionan con un vulcanismo Terciario superior incluso Cuaternario.

La fuente picante de Urcal, el sondeo de los Giraos y los pozos carbónicos del Alto Guadalentín aparecen delimitadas precisamente por el vulcanismo reciente que tuvo sus formas de emisión entre el Cabo de Gata y el Mar Menor. Resulta especialmente llamativo el caso de Cofrentes: allí se encuentra el único volcán reciente de toda la Comunidad de Valencia y Sur de Cataluña, situada a pocos cientos de metros de las Hervideras.

Sin embargo, en otros casos no existe la vinculación de manifestaciones volcánicas recientes y aguas carbónicas; por el número de casos destaca el caso del Sur de Galicia-Norte de Portugal y la misma circunstancia acontece con la casi totalidad de los puntos de aguas carbónicas andaluzas (a excepción de la fuente picante de Urcal) y la extremeña Fuente de la Huerta.

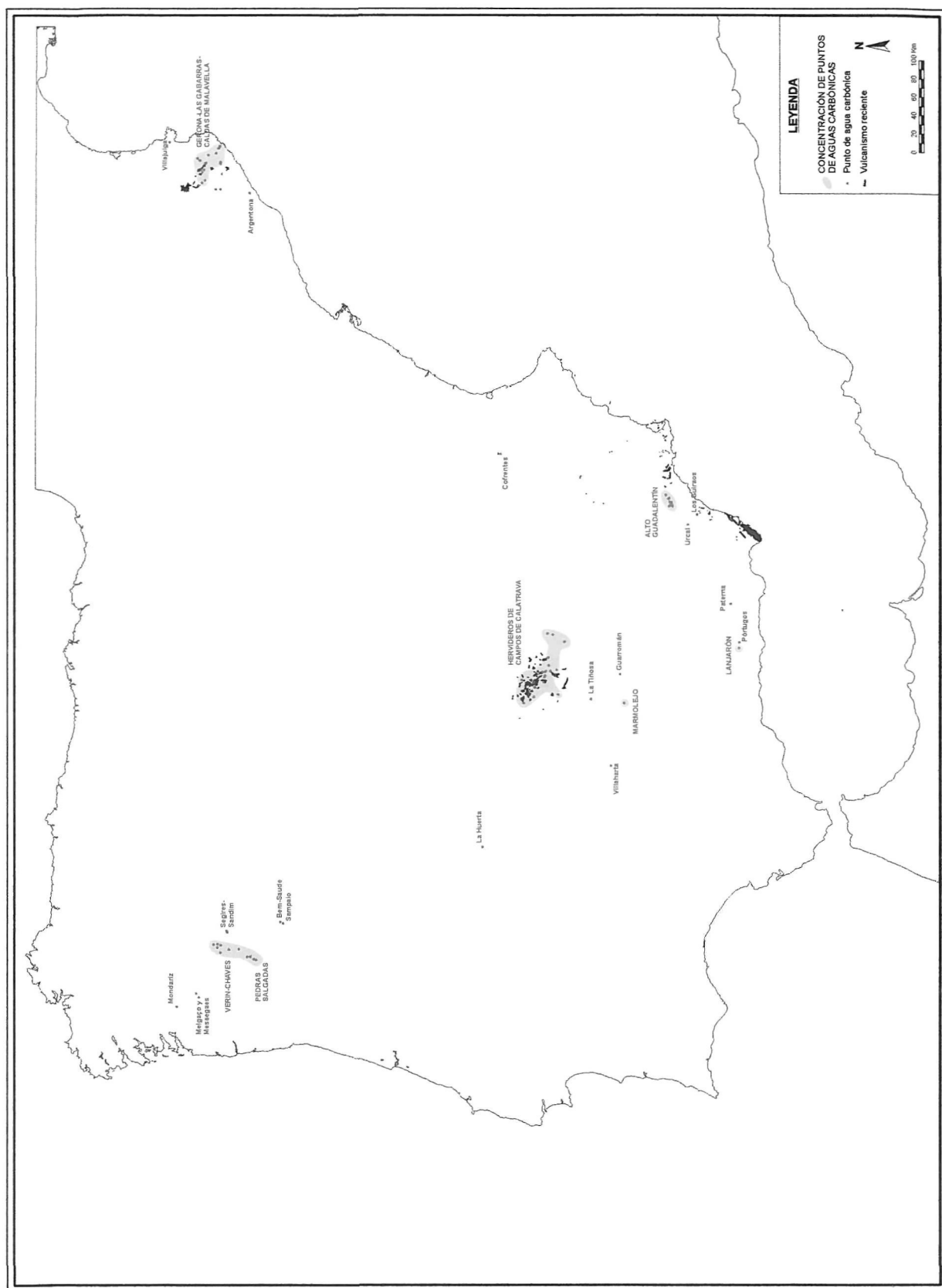


Figura 2.30 Mapa de afloramientos de rocas volcánicas recientes en la Península Ibérica

2.7.2 Análisis Hidrogeológico.

Dejando de lado las manifestaciones de aguas carbónicas provocadas por sondeos como los de Guadalentín, El Chorrón y Gerona-2, todas las manifestaciones tienen lugar sobre materiales de baja permeabilidad. Ninguna se encuentra sobre alguna de las unidades hidrogeológicas oficialmente reconocidas, sino sobre rocas catalogadas como impermeables a nivel regional o con acuíferos de importancia local.

Dentro de estos materiales, predominan las denominadas *hard rocks*, compuestas por rocas generalmente de naturaleza plutónica o metamórfica, en las que la exigua circulación de aguas subterráneas profundas (como en el caso de las carbónicas) tiene lugar por la red de discontinuidades que atraviesan el macizo rocoso.

Las rocas sedimentarias de Cofrentes también entrarían en el conjunto de las *hard rocks*, ya que las areniscas y conglomerados del Bunter apenas tienen porosidad intergranular y las dolomías del Musch no presentan porosidad por karstificación.

La escasa permeabilidad de las *hard rocks* por las que circulan las aguas carbónicas se ve confirmada por los bajos valores de caudal presentes tanto en manantiales como en captaciones. En la mayoría de los casos los manantiales no superan el caudal de 0,1 l/s y el máximo lo ostentan los 2,86 l/s de la Fuente de la Mina en Caldas de Malavella; no obstante hay que matizar que en cierto modo no es un manantial natural, sino que corresponde a una captación somera.

Los dos pozos de Chaves son la manifestación carbónica con un rendimiento máximo; un caudal conjunto de 10 l/s, pero es la excepción que confirma la regla ya que la mayoría de los pozos de aguas carbónicas del N de Portugal no logran alcanzar un caudal de 1 l/s. Lógicamente quedan fuera de este contexto los 80-90 l/s del fenómeno de El Chorrón, ya que se trataba más de un “vaciado” del acuífero de la Cuenca de Granátula- Moral de Calatrava por exolución de CO₂.

A escala local, alguno de los puntos de aguas carbónicas muestran conexión hidráulica. Esto se ha confirmado en el caso de las aguas carbónicas de Gerona por la pérdida de surgencias naturales al ponerse en explotación pozos con la finalidad de extraer gas CO₂; lo mismo aconteció en las aguas portuguesas de Vilarelho da Rahia: los manantiales carbónicos se secaron al ponerse en servicio pozos perforados ubicados a 200 m de distancia.

Un material rocoso fracturado puede dar lugar a fenómenos de artesianismo sin necesidad de estratos impermeables confinantes, puesto que la propia masa sin fracturas puede hacer el papel de un nivel confinante. Al tratarse de aguas carbónicas hay que contar además con el efecto de elevación de nivel que provoca la propia exolución del CO₂ tras el descenso de presión hidrostática que se produce al acercarse el agua a la superficie.

La última nota característica de las aguas carbónicas es su aparición sistemática a bajas altitudes. Sin entrar en grandes análisis, es sistemática la presencia de las aguas carbónicas en las inmediaciones de las riberas de los ríos o en el fondo de barrancos; ocasionalmente, las aguas incluso surgen sobre el propio talud de los ríos, tal como es el caso de las aguas de Marmolejo sobre el Guadalquivir o el manantial de Sandím en el propio curso del río Mende.

Si se considera la circulación de aguas subterráneas en un macizo rocoso fracturado es normal que la descarga acontezca en el punto de menos cota del macizo. Quizás la única excepción a esta regla sea el caso de las aguas de Lanjarón, cuyo punto de surgencias parece estar más condicionado por un motivo estructural (apilamiento de mantos con distintas litologías) en vez de tratarse, como no es el caso, de una zona deprimida a baja altitud relativa.

2.7.3 El origen de las aguas carbónicas de la Península Iberica

2.7.3.a Condiciones de aparición de las surgencias

En base a las consideraciones de los dos apartados anteriores, a continuación se plantea la hipótesis de que la aparición de aguas carbónicas en superficie es debida a la emisión de gas CO₂ profundo y que viene condicionada por la combinación de tres factores, estos serían:

- 1.- Factor Geológico: la presencia de materiales fracturados que actúan a modo de zócalo.
- 2.- Factor Hidrogeológico: las aguas emergen sobre rocas de baja permeabilidad.
- 3.- Factor Topográfico: las surgencias están ubicadas a bajas altitudes relativas.

A su vez esta triada de factores se interrelacionan entre sí, presentando las siguientes relaciones:

a.- La litología de la roca condiciona el que sea un material con baja permeabilidad por fracturación. Salvo casos extremos las *hard rocks* no almacenan grandes cantidades de agua. Esto supone que cuando el CO₂ profundo llegue a las aguas de las fracturas no tendrá la posibilidad de diluirse con grandes volúmenes de agua almacenada. De esta manera, se puede generar una cierta “huella hidroquímica” en el exiguo flujo de agua sobre las fracturas; esta huella sería el alto contenido en especies de carbono inorgánico.

b.- El factor topográfico a su vez está en íntima relación con las fracturas del factor geológico. Sobre un macizo rocoso fracturado, más o menos de litología homogénea, los ríos tenderán a encajarse siguiendo la traza de fracturas principales, tendiendo a parecer una coincidencia entre la directriz de las fracturas y la del cauce de los ríos, o de las cuencas sedimentarias por las que discurren. Una vez encajado el río, los puntos ubicados sobre las fallas son áreas de menor altitud que el entorno y aparte esta circunstancia se aprecia especialmente en el caso del NW de la península donde el grupo de aguas de Verín, Chaves y Pedras Salgadas están perfectamente alineadas siguiendo la traza de una falla o conjunto de fallas por donde aprovecharon para encajarse el río Támega y sus subsidiarios.

c.- El factor hidrológico se relaciona con la posición de las surgencias, en la casi totalidad de los casos a bajas cotas y muy cerca de los cauces de los ríos.

En un macizo rocoso fracturado, si no hay un contraste de permeabilidad el control de la descarga de agua es principalmente topográfico: la surgencia aparecería a través de fracturas o diaclasas situadas a baja cota.

Sin embargo, para que la surgencia se manifieste en superficie no es adecuado que la descarga sea el punto de menor cota absoluta ya que entonces pueden acontecer dos casos en los que puede que no se aprecien las manifestaciones carbónicas; estos casos serían:

1.- Descarga directa de las aguas carbónicas a un río de elevado caudal. Por ejemplo si las aguas de Mondariz descargasen directamente al río Sil, posiblemente se perdería la huella hidroquímica del CO₂ al diluirse con las aguas del cauce fluvial.

2.- Descarga a terrazas fluviales que actúen a modo de *by-pass* hacia las aguas de un río caudaloso, más frecuentemente hacia cuenca sedimentarias que formen acuíferos con porosidad intergranular y que almacenen grandes volúmenes de agua en las que de nuevo podría acontecer una dilución con pérdida de la huella de CO₂.

Esto se encuentra en concordancia con el hecho de que las aguas tienden a descargar justo en el contacto entre el zócalo fracturado con cuencas sedimentarias. Estos dos supuestos nos abren la posibilidad de que las manifestaciones de aguas carbónicas sean sólo una parte de los flujos de CO₂ profundo hacia la superficie. A escala local esta hipótesis está justificada por los siguientes hechos:

a.- El fenómeno de El Chorrón, junto con otros pozos carbónicos en las cuencas sedimentarias de Campos de Calatrava. Estas emisiones directas de CO₂ hacia las cuencas se han conocido gracias a la realización de pozos perforados. Anteriormente sólo se conocían los tradicionales hervideros de Campos de Calatrava.

b.- Los pozos con problemas de gas CO₂ en el acuífero del Alto Guadalentín, además del acuífero que capta el sondeo de Los Guiraos.

c.- Las explotaciones mediante pozos perforados en las aguas carbónicas del N de Portugal. En unos casos, como el citado Vilarelho da Raia, los pozos secaron las fuentes. Pero en Pedras Salgadas, Chaves y Vidago, se han obtenido aguas carbónicas con caudales de al menos un orden de magnitud por encima de los manantiales primigenios. Luego existían flujos de aguas carbónicas desconocidas que descargaban directamente al río Tâmega, a sus afluentes o a la importante cuenca sedimentaria de Chaves, que son las que ahora nutren a balnearios y plantas de envasado.

2.7.3.b Relación entre las aguas carbónicas y el vulcanismo reciente

Ya los primeros autores que trabajaron en las aguas carbónicas (Hernández Pacheco, 1932; Solé, 1946; Llopis, 1951) citaron una relación genética entre algunas de las manifestaciones de aguas carbónicas de la Península Ibérica y la actividad volcánica reciente en las zonas de Olot y Campos de Calatrava. Esta, además, se reafirma con el caso puntual de Cofrentes, y en la actualidad más aún tras la aparición de la emisión de gas CO₂ en los pozos del Alto Guadalentín.

Siguiendo las ideas de su época, estos autores proponían que las aguas carbónicas eran características de un episodio volcánico en extinción; cuando el magma en su cámara está cerca de solidificarse y ya no tiene capacidad para emitir lava hasta la superficie, únicamente habrá una emisión de gases, principalmente CO₂.

En la literatura científica a este final se le denomina “etapa mofeta” y la idea contaba además con el apoyo de manifestaciones de aguas carbónicas por toda Centro-Europa, que

también están relacionadas espacialmente con una actividad volcánica reciente casi extinguida; el graven del Rhin y el Macizo Central Francés quizás sean los ejemplos más significativos.

Sin rechazar esta evidente relación aguas carbogaseosas-rocas volcánicas recientes, lo que es evidente es que el factor vulcanismo reciente en superficie no explica la génesis de todas las aguas carbónicas Ibéricas, ya que no hay el menor rastro de esa actividad en el NW de la península ni en la mayor parte de las aguas carbónicas al Sur de Andalucía.

Como origen de los célebres Hervideros de Nimes (Perrier), se ha propuesto un metamorfismo provocado por magmas en contacto con roca caliza, lo cual provoca la descomposición térmica de los carbonatos con emisión de CO_2 (La Moreaux, 2001). No es un modelo aplicable a ninguno de los puntos Ibéricos donde están ausentes una actividad plutónica alpina que provoca ese metamorfismo de contacto.

Rodríguez Estrella et al. (1987) al abordar la problemática del Alto Guadalentín, plantean la posibilidad de que estos gases tengan su origen en un metamorfismo de grado medio-bajo en rocas arcillosas con carbonatos, posteriormente atrapados. Los propios autores reconocen que es un planteamiento meramente especulativo. En cualquier caso, podría ser una posibilidad para el Alto Guadalentín (donde hay una clara relación con el vulcanismo de Cabo de Gata) y quizás fuese extrapolable a la generación de aguas carbónicas en las Béticas. Pero este modelo de metamorfismo no se puede aplicar a las restantes aguas andaluzas (al eje Villaharta-Marmolejo-Guarromán, ni a la fuente de la Huerta) y mucho menos a las del NW de la Península.

Como se verá en el apartado siguiente, desde un punto de vista hidroquímico no hay forma de justificar los altos contenidos de HCO_3^- de las aguas carbónicas si no se recurre a un suministro de CO_2 profundo que no puede generarse en procesos superficiales.

Con todas estas condicionantes, tan sólo nos atrevemos a proponer la génesis del conjunto de las aguas carbónicas ibéricas responden a una emisión de gas CO_2 de origen profundo que asciende hacia la superficie a través de fracturas. Incluso cabe plantarse la hipótesis de que la relación aguas carbónicas-vulcanismo reciente no sea tan directa como tradicionalmente se pensaba. Quizás se trate de una conexión indirecta del siguiente modo: las aguas carbónicas aparecen en regiones de vulcanismo reciente porque el CO_2 profundo aprovecha las mismas grandes fracturas de tipo extensivo por las que se emitía el magma, no porque el dióxido de carbono sea necesariamente el residuo de la solidificación de un magma en una cámara más o menos cercana a la superficie.

De ser correcta esta hipótesis, la aparición de aguas carbónicas sería un fenómeno general en macizos rocosos, sin precisar una actividad volcánica reciente, aunque es obvia esa emisión en zonas con actividad volcánica actual, caso de las Islas Canarias y las Azores. Sería resultado de la presencia en profundidad (¿base de la corteza?, ¿parte superior del manto?) de una fase fluida (gas CO_2) que pugna por liberarse y ascender a la superficie. Algunos de estos flujos tendrían manifestaciones apreciables en superficie (aguas carbónicas, mofetas) en condiciones favorables, otras quedan entrampadas cerca de la superficie, y otras se enmascaran al descargar en ríos y acuíferos.

2.7.4 El caso de Vilajuiga

Como apoyo a esta hipótesis sobre la existencia de flujos profundos de CO₂ gas que no tienen manifestación directamente apreciable en superficie, consideramos que es especialmente significativo el caso de las aguas carbónicas de Vilajuiga.

Un rápido análisis de la situación de las aguas carbónicas de Gerona (Figura 2.19) nos muestra que la gran mayoría de ellas aparecen agrupadas, a pocos kilómetros unas de otras, entre los paralelos 41° 50' y 42°, en lo que viene a ser el borde Sur de la cuenca del Ampurdán.

Sin embargo, Vilajuiga se ubica claramente aislada, a unos 30 km al N de las restantes, justo en el borde norte de la misma cuenca. Entre medias no hay ninguna otra manifestación natural de aguas carbónicas, y si que hubo actividad volcánica reciente, con emisiones hasta el entorno de Vilajuiga

Entre esta agua y las del alfoz de Gerona, aparece la cueca del Ampurdán, cuyo zócalo esta a 2.000-2.500 m de profundidad, rellenado por sedimentos desde triásicos a actuales, y dentro de los cuales aparecen materiales acuíferos.

Si suponemos que hay emisiones de CO₂ en la base de esta cuenca, estas tienen pocas posibilidades de alcanzar la superficie. Por un lado o bien se pueden quedar atrapadas entre los sedimentos de relleno, afectados por una fuerte tectónica con estructura en mantas que posibilita la creación de trampas para fluidos; de hecho en el Ampurdán se han realizado prospecciones para la búsqueda de trampas petrolíferas, entre ellas el pozo Gerona-2.

Por otro lado, entre los sedimentos de la cuenca aparecen materiales permeables, en concreto las unidades hidrogeológicas:

- 10.01: Baix Muga y Fluviá, con sedimentos cuaternarios.
- 10.02: Baix Ter, también con aluviales cuaternarios.
- 10.03: Empordà, formada por terrígenos terciarios.

Y aunque no aflore en superficie, bajo el Terciario están las calizas cretácicas de la unidad 10.04 de Figueres.

Si una emisión de gas alcanza la superficie, puede diluirse con los volúmenes de agua que circula por estos acuíferos. Con estos condicionantes, sólo los flujos de gas CO₂ profundo que emergen en el zócalo de borde tienen la posibilidad de dar lugar a manifestaciones de aguas carbónicas, ya que se cumplen las dos condiciones siguientes:

- 1) Las fracturas del zócalo emergen directamente en superficie.
- 2) Se trata de materiales poco permeables, con una discreta circulación de aguas a través de las mismas fracturas por donde migra el CO₂.

En un rápido análisis, si se realiza una ampliación de escala del modelo de Vilajuiga, cabe aventurar la hipótesis de que quizás en las zonas de la Península Ibérica en las que no se han inventariado puntos de aguas carbónicas también hay emisiones de CO₂ profundo. Así, entraría dentro de lo posible suponer que en el zócalo de la base de las grandes cuencas sedimentarias ibéricas haya embriones de CO₂ profundo cuya “huella hidroquímica” se pierda al diluirse la emisión con los grandes volúmenes de agua que almacenan.

Recientemente, Ascensão (2002) ha propuesto que en la génesis de todas las aguas sulfhídricas del Macizo Ibérico participa un H_2S de origen profundo y magmático. Con mayores motivos se puede proponer que en la génesis de todas las aguas carbónicas ibéricas participa una emisión de CO_2 profundo.



3. HIDROGEOQUÍMICA CONVENCIONAL

CAPÍTULO 3

HIDROQUÍMICA CONVENCIONAL

3.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1.1 Introducción

El sistema carbonato es el mas importante de los equilibrios ácido-base que presenta un agua natural. Como se puede suponer, este sistema es aún más importante en un agua carbónica y determina en gran medida el comportamiento químico del agua tanto en su circulación por el medio subterráneo como cuando el agua emerge al exterior.

Este apartado pretende hacer una serie de consideraciones generales, a modo de introducción, previas al tratamiento hidroquímico de las aguas carbogaseosas peninsulares. En las aguas carbónicas se producen una serie de reacciones características, comunes a todas ellas, que conviene exponer para luego avanzar en la interpretación hidroquímica.

Las especies químicas que componen el sistema carbonato en un agua son:

- 1) CO_2 gaseoso, $\text{CO}_2(\text{g})$
- 2) CO_2 acuoso o disuelto, $\text{CO}_2(\text{aq})$
- 3) Ácido carbónico, H_2CO_3
- 4) Bicarbonato, HCO_3^-
- 5) Carbonato, $\text{CO}_3^{=}$
- 6) Carbonatos sólidos, $\text{MCO}_3(\text{s})$

Todos estos componentes son una especie de eslabones dentro de una compleja cadena en equilibrios en la que se ven envueltos sólidos, líquidos y gases; si se altera uno de ellos se producen cambios en los restantes. De este modo, las especies carbónicas ejercen un importante efecto buffer o tampón en las aguas naturales.

La disolución del CO_2 en las aguas, o su “exsolución” por parte de las aguas sobresaturadas, implica reacciones químicas heterogéneas en las que toman parte compuestos líquidos y gaseosos. El ión carbonato (y el resto de eslabones carbónicos) también participa en reacciones heterogéneas con sólidos, y a veces también con minerales carbonatados.

3.1.2 Las especies de carbono inorgánico en las aguas

La extensión en que interacciona o se disuelve un sólido (en equilibrio químico) con una disolución viene determinado por el producto de solubilidad. La disolución de un gas en equilibrio con un líquido queda descrita por la ley de Henry: un gas disuelto en un líquido estará en equilibrio con el mismo gas en la fase vapor. Esto significa que la solubilidad del gas en el líquido variará con la presión parcial del gas en el vapor. Por ejemplo, si se abre una

botella de bebida carbónica, la presión parcial disminuye repentinamente y esto reduce la concentración del CO₂ en equilibrio con el líquido, por lo que el exceso de gas abandona la disolución en forma de burbujas.

Idealmente, la concentración del gas en el líquido será directamente proporcional a la presión parcial en el vapor. Sin embargo, por su propia naturaleza, los gases no forman disoluciones ideales con la mayoría de los líquidos. De todos modos, la mayoría de los gases son tan poco solubles en los líquidos que la ley de Henry se puede aplicar sobre el rango entero de presiones parciales encontradas naturalmente.

La Ley de Henry es una simple proporcionalidad:

$$C = K_h \cdot P_p$$

Donde P_p es la presión parcial del gas en la fase vapor y C es su concentración en la disolución. K_h es la constante de proporcionalidad de Henry, y sus unidades dependen de las unidades de concentración usadas. La Tabla 2.1 indica las constantes de Henry de los principales gases presentes en aguas naturales:

| GAS | K_h (Mol/litro×Atm) |
|------------------|-----------------------|
| N ₂ | 10 ^{-3,19} |
| O ₂ | 10 ^{-2,89} |
| CH ₄ | 10 ^{-2,86} |
| CO ₂ | 10 ^{-1,47} |
| H ₂ S | 10 ^{-0,988} |
| SO ₂ | 10 ^{+0,147} |

Tabla 3.1 Constante de Henry, K_h , para los principales gases presentes en las aguas naturales. Valores procedentes de Wilhem, Battino and Wilcock (1977) reproducidos en Alley (1993).

De la aplicación de la ley de Henry a los gases atmosféricos más importantes de las aguas subterráneas, equilibrados a 25 °C y 1 atm resultan las siguientes concentraciones que son las que tiende a adquirir el agua de lluvia en contacto con la atmósfera:

| Gas | Concentración (mg/l) |
|-----------------|----------------------|
| O ₂ | 8,65 |
| N ₂ | 14,10 |
| CO ₂ | 0,54 |

Estas son las solubilidades límite, es decir, a las máximas que podría llegarse si se cumplen las condiciones necesarias para alcanzar el equilibrio, algo que no sucede con mucha frecuencia. Además, las solubilidades de los gases en líquidos descienden con la temperatura;

tomando como ejemplo el CO_2 se tienen las siguientes concentraciones límite en función de la temperatura:

| | |
|------------|-------------|
| 0 °C..... | 1.796 cc/l |
| 15 °C..... | 1.002 cc/l |
| 20 °C..... | 0.9014 cc/l |

Junto con el equilibrio de solubilidad del dióxido de carbono,



Se pueden apuntar las siguientes reacciones y constantes en los sistemas carbónicos:



Todas las cuales varían significativamente con la temperatura.

De la ecuación 1.2 se deriva que la concentración del dióxido de carbono hidratado, $\text{CO}_{2(aq)}$, es la predominante, concretamente representa el 99,84 % con respecto a la concentración del ácido carbónico, H_2CO_3 .

$$K_m = 10^{-2,8} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(aq)]} = 1,58 \times 10^{-3}$$

Analíticamente es complejo discriminar entre ambas especies por lo que es corriente emplear una convención en la que una especie hipotética, H_2CO_3^* , que se comporta como diprótica, representa la suma de las dos especies citadas,

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2(aq)] \quad (\text{Ec. 1.6}).$$

Las constantes de ionización correspondientes a ambas especies, según 1.4 y 1.3, son:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = K_{a,1} = 10^{-6,3} \quad \text{y} \quad \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K'_1 = 10^{-3,5}$$

Sustituyendo la Ec. 1.6 en K'_1 , obtenemos:

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{CO}_2(aq)]} \quad (\text{Ec. 1.7})$$

Multiplicando el numerador y denominador de esta ecuación por $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ y teniendo en cuenta que $[\text{CO}_2(\text{aq})]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1/K_m$, se tiene:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{K_1}{(1/K_m) + 1} = K_{a,1}$$

$$1/K_m = 1/10^{-2,8} = 631, \text{ es decir } 1/K_m \gg 1$$

Por tanto,

$$K_{a,1} = K'_1 / (1/K_m) = K'_1 K_m = 10^{-3,5} 10^{-2,8} = 10^{-6,3}$$

Esta deducción es importante porque demuestra que aunque el H_2CO_3 es un ácido relativamente fuerte, con un $K'_1 = 10^{-3,5}$, es sin embargo muy minoritario en disolución. Esto es enfatizado en la primera constante de disociación de la especie H_2CO_3 : el valor $K_{a,1} = 10^{-6,3}$ puede dar la impresión de que el ácido carbónico es un ácido muy débil.

No obstante, puesto que $[\text{CO}_2(\text{aq})] \gg [\text{H}_2\text{CO}_3]$, se deduce que $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \cong [\text{CO}_2(\text{aq})]$. Lo que normalmente se denomina como “dióxido de carbono disuelto” realmente está constituido por dióxido hidratado, $\text{CO}_2(\text{aq})$, junto con una pequeña cantidad de ácido carbónico, H_2CO_3 , poco significativa.

Cabe señalar que la conversión de $\text{CO}_2(\text{aq})$ en H_2CO_3 conlleva el intercambio de un protón, que es un proceso cinéticamente de los más rápidos que se conocen, pero que en este caso concreto, tiene una cinética de intercambio relativamente lenta, en la escala de decenas de segundos debido a la necesidad de un cambio de hibridación en el carbono.

Un reflejo directo de esta lentitud se observa cuando se destapa una botella de bebida carbónica: aunque la disolución pasa inmediatamente a un estado de sobresaturación en CO_2 , no obstante, tarda entre decenas de segundos y algunas horas en desprender todo el gas excedente y reequilibrarse con las condiciones atmosféricas. Este fenómeno, aplicado a la práctica de la toma de muestra de CID o al análisis de los parámetros inestables como el pH o el contenido en CO_2 en las aguas carbónicas, nos indica que deben realizarse procediendo con rapidez y evitando en la medida de lo posible la agitación del agua.

3.1.3 Variaciones del equilibrio carbónico en función del pH, T y $p\text{CO}_2$

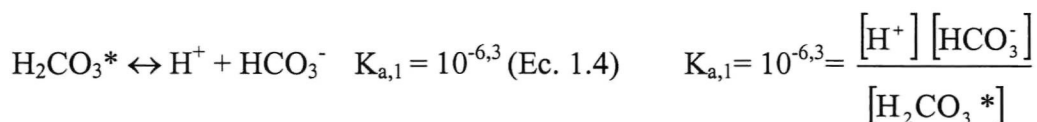
El dióxido de carbono es un anhídrido ácido, de manera que cuando se disuelve en agua desciende el pH de la disolución. Esta es la principal razón por la que el agua de lluvia pura tiene un pH próximo a 5,6, debido al equilibrio de disolución que se establece entre el agua y el CO_2 contenido en la atmósfera (360 ppm).

Se puede calcular teóricamente la variación del pH de las disoluciones carbónicas en función de la presión de CO_2 . Para ello se considera que el proceso tiene tres pasos, interviniendo en cada uno de ellos un equilibrio químico diferente.

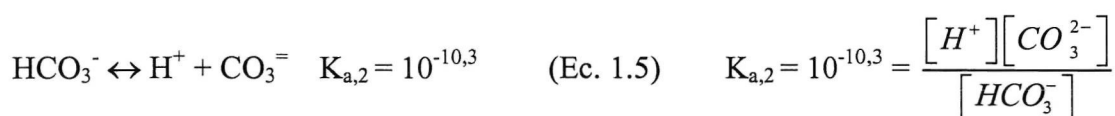
El primer paso es la disolución del CO_2 en el agua, cuya constante de equilibrio es la constante de la Ley de Henry del CO_2 , $K_{h\text{CO}_2}$:



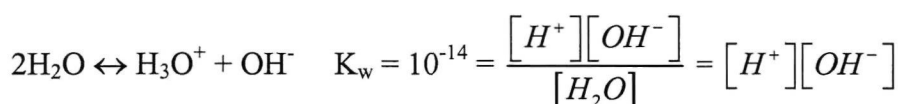
El segundo paso es la reacción ácido-base entre el ácido carbónico y el agua; su constante de equilibrio es ahora K_{a1} :



El tercer paso es la reacción entre el ión bicarbonato (HCO_3^-) y el agua, con la constante de equilibrio K_{a2} :



Finalmente, hay que considerar la propia protólisis del agua:



Combinando estas ecuaciones y los balances de masa y carga se obtiene una ecuación de cuarto grado. Pero casi nunca es necesario utilizar esta compleja relación en los problemas naturales; la primera constante de disociación del ácido carbónico es mucho más grande que K_2 y K_w , de forma que en general podemos tratar este ácido en disolución como monoprótico y débil.

De la combinación de los citados equilibrios pueden despejarse las concentraciones de cada una de las especies carbónicas, obteniendo las conocidas gráficas “alfa”. En ellas se aprecia que cuando el sistema carbonato es el predominante, y los pH más habituales en aguas naturales (6-9), prácticamente toda la alcalinidad se almacena en forma de bicarbonatos.

Con estos equilibrios se puede calcular también el pH aproximado de un agua que, como ejemplo real, contenga 1100 mg/l de CO_2 disuelto (que no “libre”), equivalente a 0.0250 moles/l ó 560 cm^3 CO_2 /l agua (a 1 bar de presión), concentración frecuente en las aguas carbónicas peninsulares:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1 \quad \text{Puesto que } [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$$

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{0.0250} = K_1 = 4.47 \times 10^{-7}, \text{ de donde } [\text{H}^+] = 1.06 \times 10^{-4} \text{ y } \text{pH} = 3.97$$

Debe señalarse que este agua carbónica se encontraría aún insaturada con estos niveles de CO_2 disuelto. Según la ley de Henry un agua a 1 bar de presión podría llegar a disolver hasta 0.034 moles/l (1491 mg/l) del gas.

Representando gráficamente las presiones parciales del CO_2 del sistema frente al pH derivado de su disolución en agua se puede obtener la Figura 3.1, concretamente para tres temperaturas diferentes: 0, 10 y 25 °C. Debido al descenso de la solubilidad de los gases se observa que con la elevación de la temperatura el pH también asciende, pero éstas diferencias no son muy destacables a los niveles de temperaturas ambientales.

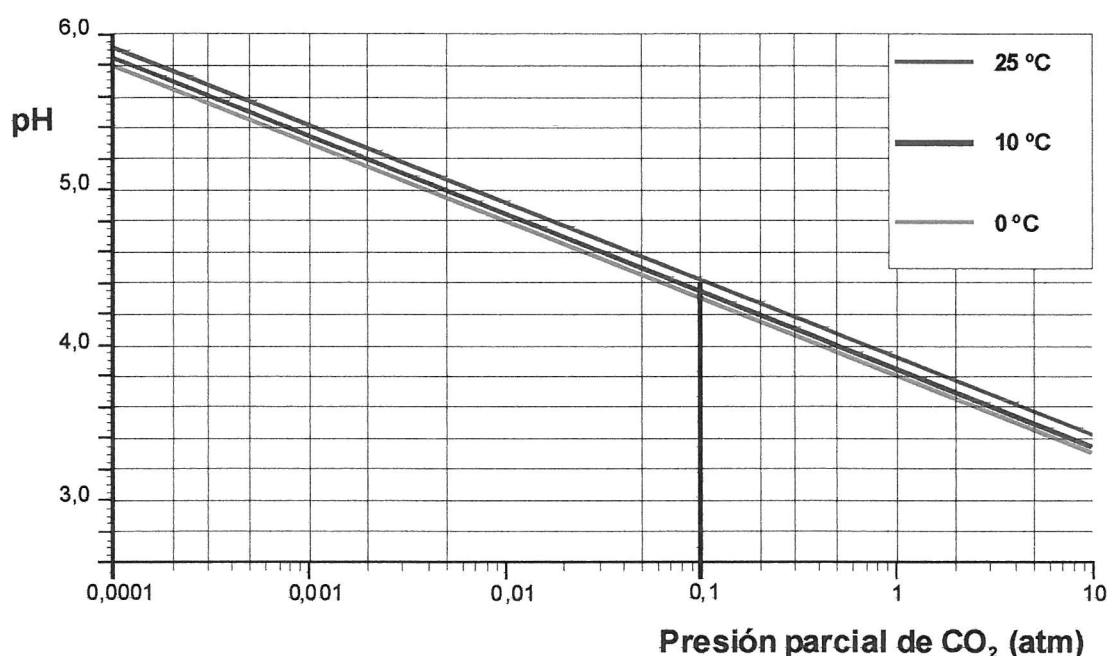


Figura 3.1 Variación de pH de una disolución acuosa en función de la presión parcial de CO_2 , a distintas temperaturas.

De esta manera se puede calcular que el agua de lluvia, por ejemplo, equilibrada con el CO_2 atmosférico ($P_{\text{CO}_2} = 0.00036$ atm) tiene de modo natural un pH 5.6 Este valor se obtiene directamente desde la gráfica anterior o bien matemáticamente, tras despejar $[H^+]^2 = 10^{-6.3} \times 10^{-1.47} \times P_{\text{CO}_2}$.

Respecto a la termodinámica de la disolución del CO_2 en agua, se tiene que la reacción $\text{CO}_{2(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(aq)}$ es ligeramente exotérmica, con un cambio de entalpía de -4.84 Kcal/mol.

3.1.4 Solubilidad de los carbonatos en sistemas carbónicos

Termodinámicamente puede interpretarse que los sistemas carbónicos pertenecen a uno de los cuatro modelos siguientes:

- a.- Sistema abierto sin presencia de sólidos
- b.- Sistema abierto con presencia de sólidos
- c.- Sistema cerrado sin presencia de sólidos
- d.- Sistema cerrado con presencia de sólidos

Generalmente se asume que las aguas subterráneas circulando en la zona saturada se encuentran en un sistema cerrado, pues se encuentran aisladas de la acción de la atmósfera y de los gases generados en el suelo. Sin embargo, en el caso de las aguas carbónicas, hay amente un aporte de CO₂ externo por lo que se debe idealizar como un sistema abierto, haya o no carbonatos sólidos en el medio.

Como se indicó en el capítulo anterior, hay pocos casos de aguas carbónicas ibéricas que puedan interaccionar realmente con rocas carbonatadas, salvo en Hervideros de Cofrentes y los pozos en el acuífero del Alto Guadalentín. En estos casos cabe esperar procesos de disolución de los minerales carbonatados al entrar en contacto con las aguas carbogaseosas.

La solubilidad de la calcita, tomada como ejemplo, varía en función del pH del agua, incrementándose cuanto mayor es la acidez. Esta solubilidad viene regida por la siguiente ecuación:

$$S = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}], \text{ de donde: } [Ca^{2+}] = \sqrt{S \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)}$$

Esta ecuación da lugar a una diagrama clásico con una curva que refleja la concentración de CaCO₃ disuelto frente al pH. En la misma se observa que los pH que adquiere el agua son ligeramente básicos y que la concentración entre pH 7 y 9 se encuentra en unos 50-350 mg/l de calcita. La solubilidad, a un mismo pH, es algo mayor con el incremento de temperatura.

La Figura 3.2 reproduce una curva similar, pero en este caso desarrollada experimentalmente, de un agua en contacto con calcita en un sistema abierto y con un aporte ilimitado de CO₂. Estas curvas reflejan, aproximadamente, los equilibrios principales que suceden en las aguas carbónicas subterráneas en contacto con rocas calizas. En estos medios el pH tendería a ser neutro-básico y solamente una alta presión parcial (aporte profundo) de CO₂ llevaría al sistema a las zonas ligeramente ácidas. Nótese que en esas condiciones “anómalas” de pH las concentraciones de carbonatos cálcicos y magnésicos disueltos pueden llegar a ser muy altas, superiores a 1.500 mg/l.

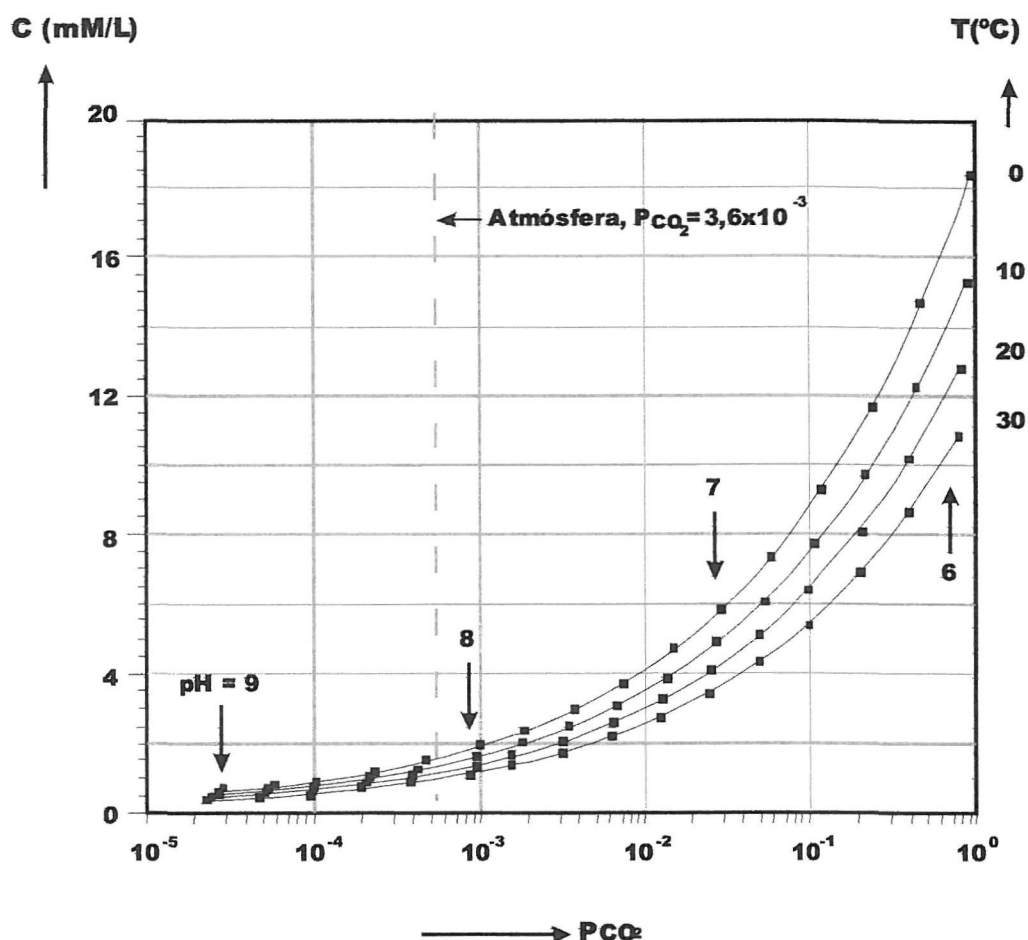


Figura 3.2 Representación gráfica de un sistema abierto, consistente en una cantidad de agua en contacto con una cantidad infinita de CO_2 y con rocas carbonatadas. Los carbonatos disueltos son calculados para cuatro temperaturas. Los valores de pH son indicados en el gráfico, así como la presión parcial del CO_2 atmosférico (P_{CO_2}). (Mook, 2000).

3.1.5 Condiciones redox de las aguas carbónicas

El CO_2 es un compuesto químico ligeramente oxidante, de acuerdo con los potenciales eléctricos que presenta el diagrama de la Figura 3.3. Su presencia en una disolución acuosa impone un pE ligeramente positivo al medio, generalmente no suficientemente alto como para producir por sí mismo reacciones redox pero sí para convertir al agua subterránea en un agente más agresivo frente a numerosos minerales. El hecho de encontrarse el gas a concentraciones (presiones) altas y la consiguiente acidez de la disolución no hacen sino incrementar el efecto disolvente del agua subterránea. En las aguas naturales existen con frecuencia otras especies químicas que tienen un carácter oxidante más acusado y que reaccionarían antes que el propio CO_2 frente a potenciales compuestos reductores. La Figura 3.4 señala algunas de estas especies que le superan en capacidad oxidante: el oxígeno disuelto, los nitratos y también los sulfatos.

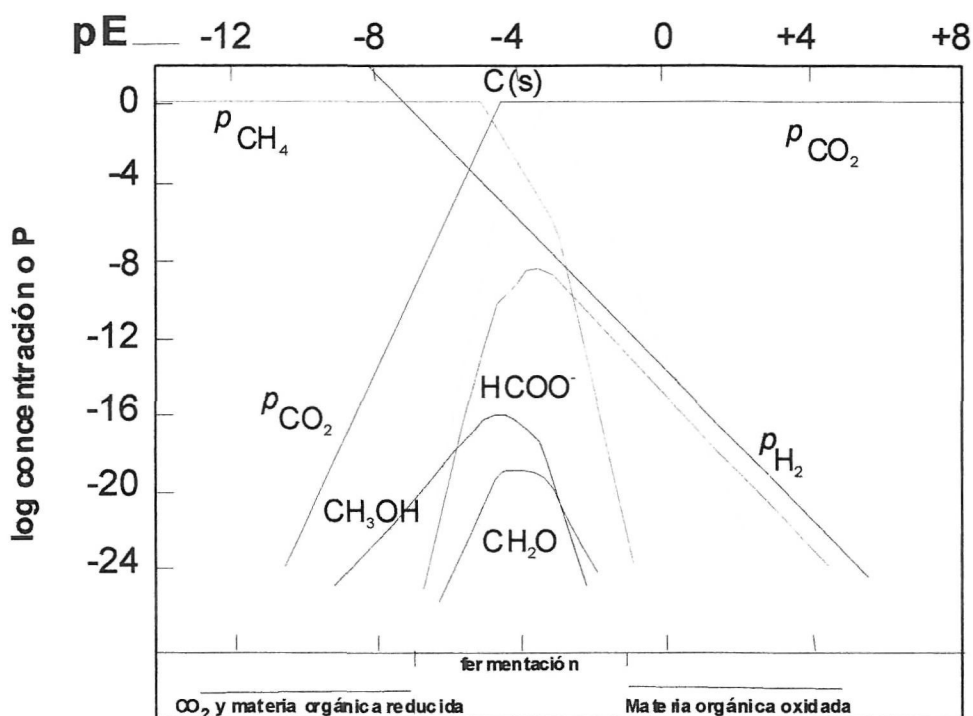


Figura 3.3.- Diagrama log C vs pE del carbono. (Stumm y Morgan, 1970).

El medio carbónico es pues compatible con casi todos los compuestos químicos que se presentan de modo natural en el agua, incluidos los de carácter reductor, y por ello se encuentra CO₂ almacenado largo tiempo en coexistencia con materia orgánica.

Como ya se ha comentado, es su carácter ácido lo que más determina el comportamiento hidroquímico de las aguas ricas en CO₂. Es particularmente importante su relación con los metales de carácter ácido o anfótero, pues a pH inferiores a 5 son numerosos los metales que tienden a ser solubles en las aguas. Cabe destacar su estrecha relación con el hierro, metal bastante difundido en la corteza terrestre y que suele encontrarse disuelto en concentraciones relativamente altas (como Fe²⁺) en las aguas carbónicas, dando lugar a aguas ferruginosas. En todas las regiones estudiadas de aguas carbónicas peninsulares se encuentran este tipo de aguas carbónicas-ferruginosas. Una vez el agua carbónica se encuentra en superficie y pierde parte del CO₂ (y de la acidez) comienza a producirse el proceso de oxidación del Fe²⁺ y su precipitación como Fe(OH)₃, de color rojizo característico, muy frecuente de encontrar en el entorno de muchos manantiales y pozos carbónicos de toda la Península Ibérica.

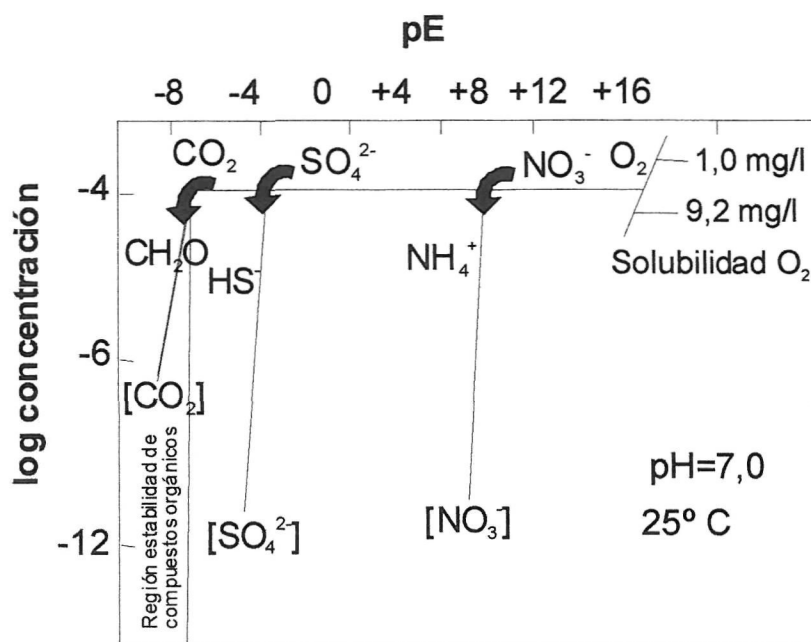


Figura 3.4 Sucesión de aceptores de electrones en ambientes naturales de pE variados.

3.1.6 Comportamiento gaseoso de las aguas carbónicas

Para finalizar con esta introducción a la hidroquímica de las aguas carbónicas es conveniente subrayar el fuerte comportamiento físico que le impone el contenido gaseoso al agua carbónica.

A cierta profundidad el CO_2 se encuentra disuelto en el agua casi en su totalidad, en un equilibrio físico-químico muy desplazado hacia la formación de ácido carbónico. El sistema establece el equilibrio cuando la tasa de descomposición de ácido carbónico se iguala con su tasa de formación. El proceso normal que se produce en un agua carbónica durante la despresurización que sufre en su fase de ascenso a superficie provoca que en un determinado momento la disolución llegue al desequilibrio, alcance la sobresaturación en CO_2 y comience a emitir burbujas de gas. Esta emisión se hace más energética cuando no hay posibilidad de que el gas escape o se difunda por las paredes de la vía de ascenso o cuando el cambio de presión es repentino, pero ello hace suponer que cuando el agua carbónica se muestrea en su emergencia ya ha podido perder parte de su contenido gaseoso por el camino, sobre todo si se trata de un medio poroso.

Figura 3.5 resume esquemáticamente algunos de los cambios físico-químicos más destacables que se producen en el agua carbónica durante la fase final del ascenso, concretamente en su emergencia a la superficie. A cierta profundidad el agua comienza a perder densidad pues el dióxido de carbono comienza a exolverse y formar burbujas, las cuales al expandirse tienden a subir todavía con más velocidad. Este proceso provoca el consiguiente descenso en la concentración de ácido carbónico disuelto, lo que a su vez produce una subida del pH en el agua. En los casos en que las aguas carbónicas contengan una elevada concentración de calcio y/o magnesio estos cambios provocan la saturación salina

de la disolución y la consiguiente precipitación de CaCO_3 y $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ en forma de travertinos alrededor de la surgencia.

Este comportamiento particular de las disoluciones acuosas del CO_2 puede llegar a hacer que una rápida descompresión del sistema provoque fenómenos de cierta violencia, como sucedió en la súbita aparición de “El Chorrón” de Granátula de Calatrava o como sucede en los geysers carbónicos permanentes de Saratoga Springs, Soos o Karlovy Vary.

El fenómeno de “erupción” del CO_2 en aguas carbónicas se ha observado también en aguas carbónicas superficiales cuando estas tienen suficiente profundidad para producir altas concentraciones de CO_2 disuelto, concretamente en lagos carbónicos de origen volcánico. Seguramente los casos más conocidos, por sus desastrosos resultados, sucedieron durante los años ochenta en los lagos cameruneses Monoun (1984) y Nyos (1986) y que produjeron casi 2000 muertes entre los dos.

En estos lagos, situados en cráteres volcánicos, un flujo de CO_2 procedente del fondo del lago está cargando progresivamente el agua en CO_2 , sobre todo sus zonas más profundas y los sedimentos del fondo, a unos 200 m. de profundidad. De modo súbito, sin haberse detectado causas externas que desencadenaran el fenómeno, el agua comenzó a emitir cantidades ingentes de gas en una especie de reacción en cadena que algunos investigadores denominan “erupción límnica” (Kling et al., 1994; Zhang, 1996). La nube de CO_2 , más densa que el aire, se extendió por las laderas del volcán produciendo la asfixia de personas y animales en un radio de varios kilómetros.

Estos sorprendentes y devastadores fenómenos han llamado la atención a numerosos investigadores y han generado una preocupación acerca del riesgo de las repentinas emisiones de CO_2 en zonas densamente pobladas, temerosos de desconocer los procesos que pueden estar ocurriendo en el medio profundo. Concretamente en Italia, en la región volcánica de Roma, muy rica en aguas carbónicas y muy densamente poblada, se ha registrado la muerte por asfixia de una persona y numerosos animales a causa de las altas emisiones de CO_2 procedentes del suelo y de fuentes carbónicas y han obligado a instalar detectores de CO_2 en lugares considerados críticos para la seguridad de la población (Carapezza et al., 2003).

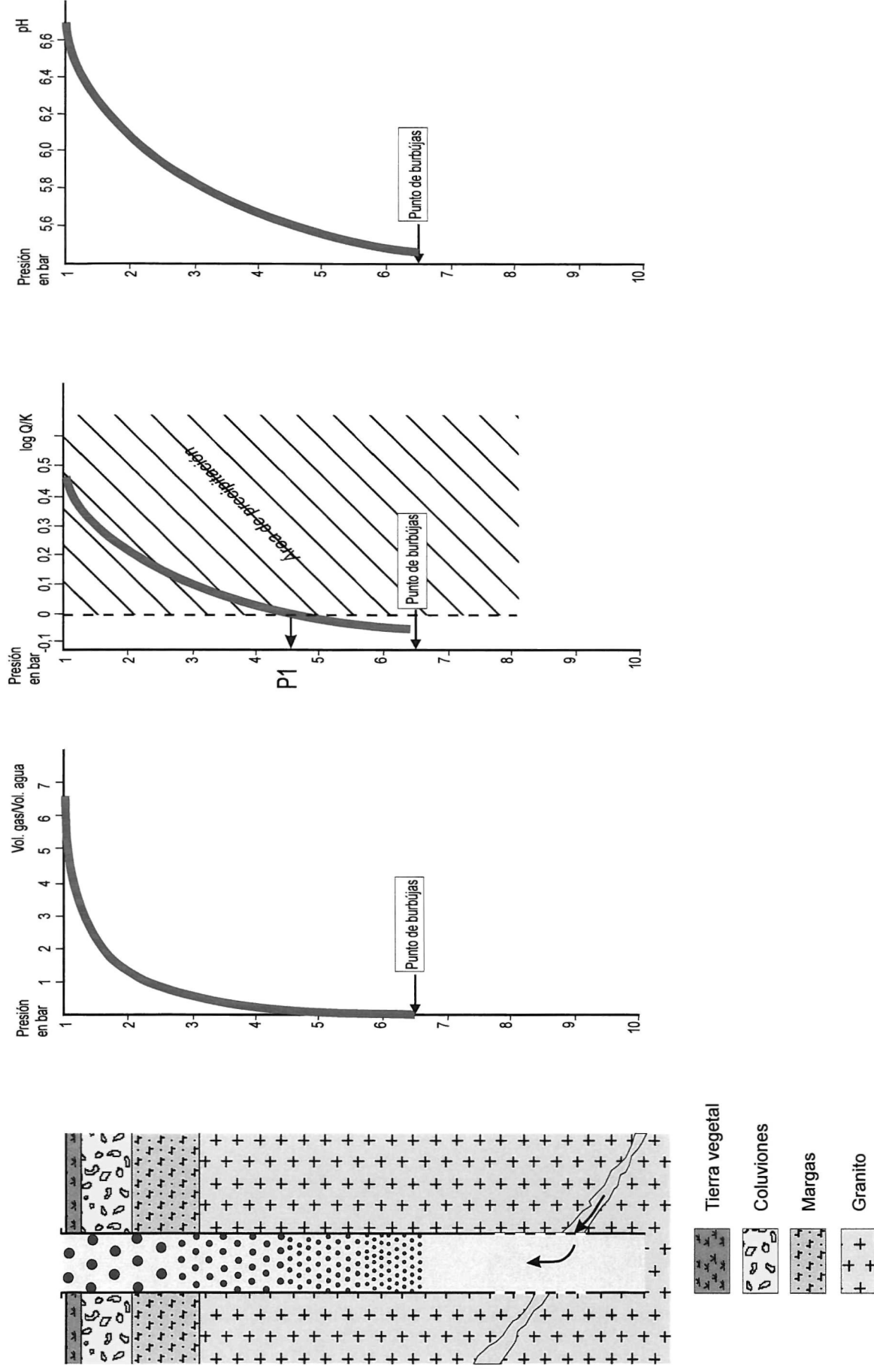


Figura 3.5 Resumen esquemático de algunos de los cambios físico-químicos que experimenta un agua carbónica en su fase de emergencia a la superficie.

3.2 CONTROL DE CALIDAD DE LOS DATOS HIDROQUÍMICOS

Una fuente de incertidumbre cierta sobre la representatividad de los análisis químicos recopilados puede proceder del origen diverso de los datos: análisis propios, etiquetas, informes científicos e informes previos. La utilización de datos analíticos de aguas obtenidos de la literatura supone un riesgo cierto debido a la posibilidad de que contengan valores erróneos, ya sean éstos originados por simples fallos de transcripción o por metodologías analíticas pobres o defectuosas. Antes de efectuar el tratamiento gráfico y el análisis de los resultados se ha realizado una selección de los análisis químicos más representativos para cada punto de agua carbónica usando los criterios que a continuación se detallan. En el supuesto de que se encuentre una notable diferencia entre análisis de un mismo punto, no se considera o selecciona aquel análisis que más se aleje de la tónica general.

Balance iónico. Para que un análisis químico pueda considerarse correcto, debe cumplirse que la suma de equivalentes de aniones sea igual a la suma de equivalentes de cationes. Esto no suele cumplirse en la práctica, dado que siempre hay una cierta diferencia debida a los errores que se acumulan de cada una de las determinaciones individuales. Si esta diferencia es alta, puede deberse a la existencia de un error notable en la determinación de una o varias de las especies disueltas, o bien un ión sin determinar tiene más importancia de la inicialmente prevista.

El cálculo del balance iónico entre aniones y cationes es una medida sencilla, que debería aplicarse a todo análisis químico de agua para tener una estimación de su validez. La realización de este cálculo y la forma de expresarlo varía de unos autores a otros. Según Custodio y Llamas (1982) el cálculo del porcentaje de error en el balance viene dado por la expresión:

$$\text{Error (\%)} = \left[\frac{\sum \text{cationes} - \sum \text{aniones}}{\sum \text{Iones}} \right] \times 200 \quad [1]$$

Donde cat., an., y I, representan respectivamente las sumas iónicas de los miliequivalentes de cationes, aniones y total de iones.

Mientras, Freeze y Cherry, (1979), Lloyd y Heathcote (1985), Nordstrom et al. (1989), Appelo y Postma (1993) y Mazor (1997), indican la misma fórmula, pero esta vez multiplicando por 100 en vez de por 200.

$$\text{Error (\%)} = \left[\frac{\sum \text{cationes} - \sum \text{aniones}}{\sum \text{Iones}} \right] \times 100 \quad [2]$$

Otros tratados sobre hidrogeoquímica, como Hem (1970) o Drever (1982) no aportan ninguna indicación respecto a la fórmula que debe ser utilizada.

Tanto la expresión [1] como la [2], calculan el error relativo pero, obviamente, el valor difiere el doble de emplear una u otra. La clave está en qué porcentaje adoptar a la hora de definir el máximo error admisible.

El error admisible depende un poco de la concentración y del tipo de agua, pero a título indicativo puede establecerse (modificado de Anderson, 1966, en Custodio y Llamas, 1982):

| | | | | | |
|------------------------------------|----|-----|-----|------|-------|
| Conductividad ($\mu\text{S/cm}$) | 50 | 200 | 500 | 2000 | >2000 |
| Error admisible (%) | 30 | 10 | 8 | 4 | 4 |

Mientras, Freeze y Cherry (1979) señalan que los laboratorios de análisis de aguas normalmente consideran aceptable un error del 5 % (empleando la expresión [1], un 10 %). Lloyd y Heathcote (1985) también consideran que el error en un análisis debe ser menor del 5 % (10 % en el caso de [1]), mientras que Mazor (1997) propone que el corte de validez esté entre el 2 y el 5 %.

Appelo y Postma (1993) reconocen que una diferencia del 2 % en el balance iónico (expresión [2]) es inevitable en casi todos los laboratorios y que si la diferencia es inferior al 5 %, el análisis es aceptablemente válido.

Para el cálculo del error en el balance de iones de nuestros análisis hemos empleado la expresión [2] y los resultados se encuentran en las tablas del anexo II.a

En base a las referencias de autores indicadas en los párrafos anteriores, consideramos como criterio de validez que el análisis es aceptable si el error es inferior a un 5 % para aquellas aguas cuyo TDS supere 1 g/l ampliándolo hasta un 10 % para los de salinidad menor.

También fueron excluidos aquellos análisis que aun presentando un error muy bajo, próximo a cero, se sospechaba que alguno de los iones se había obtenido mediante compensación de la diferencia entre cationes y aniones. Este procedimiento era frecuente décadas atrás para conocer el contenido en sodio, elemento que, antiguamente, tenía una analítica compleja.

Otro criterio aplicado es el contraste de los análisis químicos procedentes de más de una fuente de información referida a cada punto. La aplicabilidad de esta comparación se basa en la constancia temporal de la calidad química de las aguas carbónicas. Éstas suelen ser de aguas con un largo tiempo de permanencia en su acuífero. Además, en el caso de explotaciones para envasado en el lugar de la captación de las mismas suele haber delimitado un perímetro de protección con vistas a evitar su deterioro antrópico. Teniendo en cuenta ambos factores, cabe suponer que la calidad química de estas aguas sean bastante constante con el tiempo, de manera que no haya diferencias significativas aunque se recopilen datos de fechas diferentes.

Esta comparación ha permitido identificar errores tanto en análisis obtenidos de la literatura como en los análisis propios, llevados a cabo expresamente para este trabajo. Así, por ejemplo, las concentraciones de sulfatos encontradas en las aguas procedentes de nuestros muestreos han resultado muy altos, evidenciando un error analítico sistemático en la

determinación de este parámetro. Sin embargo, ese defecto no se apreciaba simplemente en el balance de cationes-aniones, dadas las elevadas concentraciones de bicarbonatos frente a sulfatos al compararlos con análisis previos de otros autores. En los casos en que ha existido la posibilidad de elegir entre varios análisis, se han seleccionado los que menor error tienen en el balance cationes/aniones y que a la vez sean los más completos. La antigüedad del análisis no se ha tomado prácticamente en consideración.

Una vez aplicados estos criterios de control y validez, se han seleccionado una serie de análisis de entre todos los recopilados, que son los que aparecen marcados con fondo gris en la tabla el Anexo II.a.

3.3 ESTUDIO DE LAS VARIABLES INESTABLES

Al tratarse de aguas carbónicas, la primera especie inestable que viene al pensamiento es el gas CO_2 , el cual controla en gran medida los distintos componentes del sistema del carbono inorgánico presente en las aguas subterráneas.

La Figura 3.5 muestra la relación entre el contenido en CO_2 y el pH de las aguas estudiadas. Tal como cabía esperar hay una cierta correlación negativa, de manera que el CO_2 libre tiene mayores concentraciones a bajos valores de pH; sin embargo la dispersión de valores es notable; nótese además que el eje de ordenadas está con una escala logarítmica y el pH también es una variable exponencial. Quizás esta dispersión de valores pueda atribuirse a la propia dificultad de obtener medidas realistas del pH y el CO_2 libre en esta agua, aún cuando la medida se haga *in situ*; por definición, las aguas carbónicas al emerger son un sistema en desequilibrio, en el cual el continuo desprendimiento de burbujas del dióxido de carbono está alterando las medidas de pH y CO_2 libre.

El CO_2 , como la mayoría de los gases, disminuye su concentración en función de otra variable inestable como es la temperatura del agua. Ambas variables se representan en el diagrama de la Figura 3.6; en esta se muestra cómo tampoco hay una fina correlación, las aguas frías (hasta unos 30 °C) parecen querer mostrar esa correlación negativa, pero los cuatro valores de alta temperatura tienen contenidos en CO_2 totalmente independientes de aquella; de nuevo cabe invocar que el motivo se encuentra en la dificultad de medir de forma representativa los valores de CO_2 disuelto.

Una tercera especie inestable es el contenido en hierro en la disolución, de hecho es habitual que las aguas carbónicas se clasifiquen también como ferruginosas, y es frecuente que los manantiales carbónicos viertan aguas rojizas como resultado de la precipitación de hidróxidos de hierro al airearse las aguas.

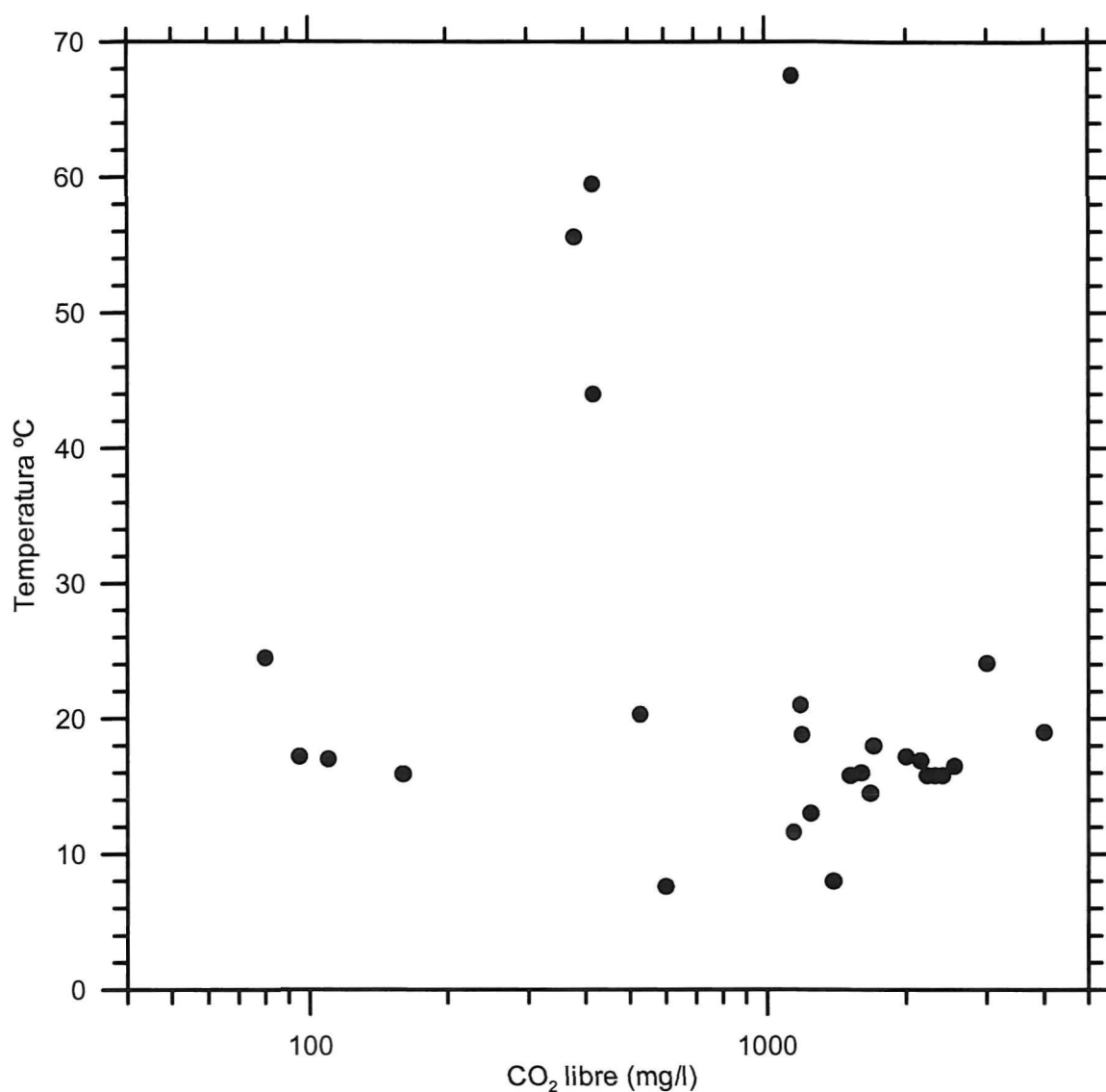
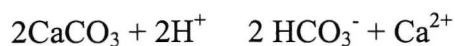


Figura 3.5 Relación entre el CO₂ libre y la temperatura.

Esta relación entre aguas carbónicas y especies reducidas del hierro, en un primer momento nos llevó a plantear que la génesis de aguas carbónicas podría estar asociada a la aparición de un ácido, no de un gas de origen profundo, que tras disolver carbonatos sólidos aportase altos contenidos en CO₂. Podría tratarse de una reacción de génesis de aguas ácidas, por oxidación de sulfuros, de la forma:



y que los protones disolvieran carbonatos mediante la reacción



Estas reacciones suponen la génesis de aguas bicarbonatadas-sulfatadas cálcicas y ferruginosas.

Sin embargo, no parece que este mecanismo logre justificar los elevados valores de CO_2 en las aguas carbónicas. De acuerdo con las ecuaciones anteriores, una concentración de 10 mg/l de hierro disuelto (normal en aguas carbónicas) tan sólo daría lugar a 0,02 g/l de gas CO_2 .

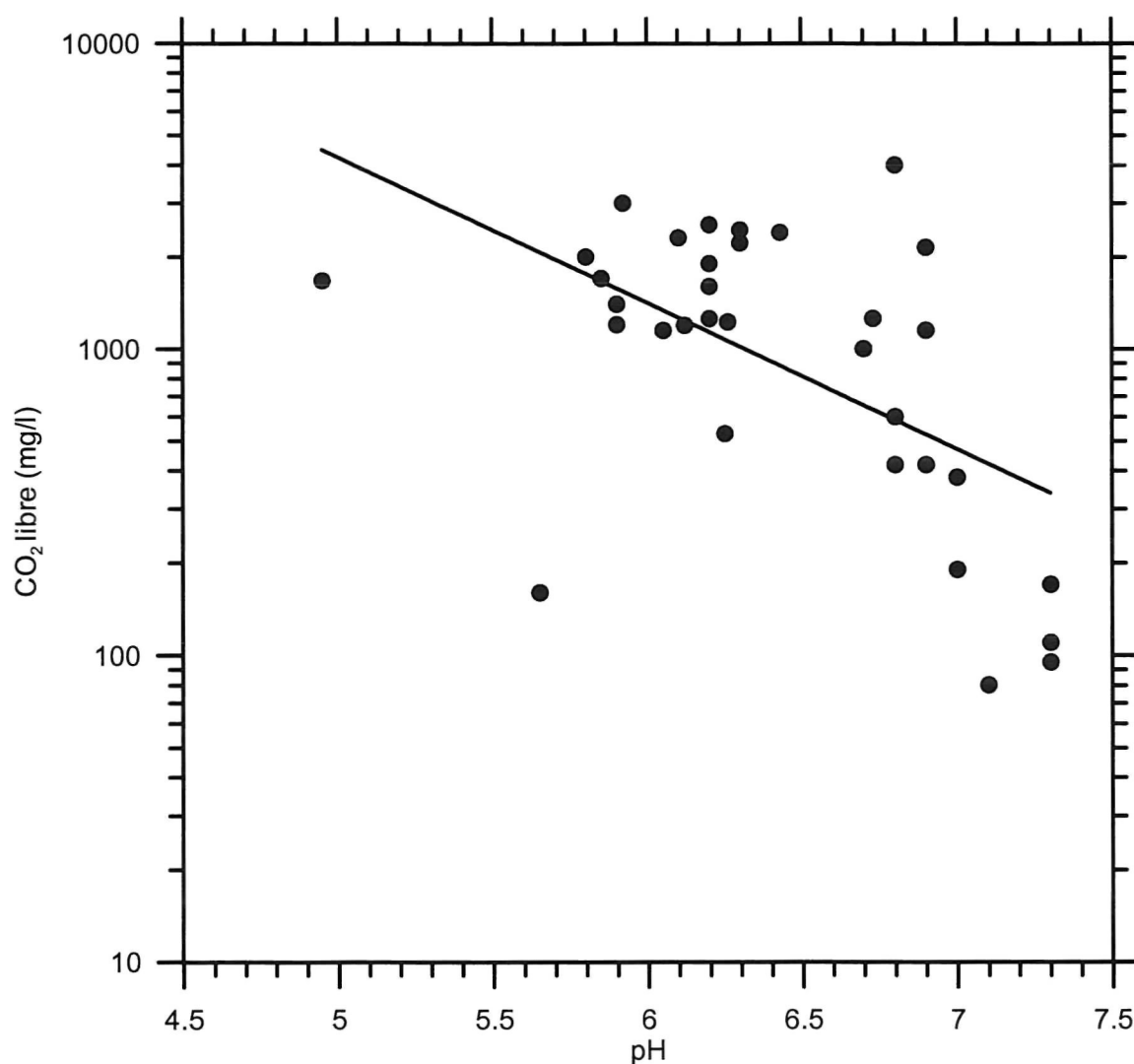


Fig. 3.6 Relación entre el valor del pH y el contenido en CO_2 libre.

Una última consideración sobre la temperatura hace referencia a la tradicional idea de que las aguas carbónicas son frías (como es nuestro caso) en gran parte debido a que el desprendimiento de gas CO₂ al exsolverse genera una bajada de la temperatura del agua.

Sin embargo, un simple cálculo a partir de los datos de la Tabla 3.2 indica que el enfriamiento del agua sería poco significativo. Podemos considerar el proceso a la inversa, la exsolución de CO₂ es un proceso endotérmico, necesita energía para llevarse a cabo. Así, por ejemplo, la emisión de 4,4 g/l de CO₂ (0,1 mol) produce un descenso térmico de solamente 0,48 °C por litro de agua.

| Constante | Valor | Entalpía a 298 K (Kcal/mol) |
|-------------------|-------------------------|-----------------------------|
| K _{HCO2} | $3,4 \times 10^{-2}$ | 4,846 |
| K _{a1} | $4,283 \times 10^{-7}$ | 1,825 |
| K _{a2} | $4,687 \times 10^{-11}$ | 3,55 |
| K _w | $1,008 \times 10^{-14}$ | 13,343 |

Tabla 3.2 Constantes en equilibrio y entalpías asociadas a la absorción de dióxido de carbono por el agua (Seinfeld y Panis, 1997).

La sílice no entra en la consideración de una especie inestable, pero su presencia está muy influenciada por la temperatura. Tal es la relación que incluso se usa como geotermómetro para estimar la temperatura de base de los yacimientos geotérmicos.

La figura 3.7 muestra la relación que hay entre el contenido en sílice y la temperatura de las aguas carbónicas en la surgencia. Los pares de puntos se pueden clasificar en dos grupos:

- a.- Uno mayoritario que recoge valores de temperatura entre 10 y 22 °C, dentro del cual no se aprecia ninguna relación entre el contenido de sílice y la temperatura: los puntos se disponen paralelos al eje de abscisas donde se representa la sílice.
- b.- Otro grupo minoritario en el que sí aparece una relación lineal temperatura/sílice, que se manifiesta a partir de temperaturas elevadas (22 °C).

Queda por indicar que los dos puntos con valores de temperatura por debajo de 10 °C corresponden a sendos hervideros en los que el agua se encontraba semiestancada en el momento de la medida, de manera que lo más probable es que no sean valores significativos.

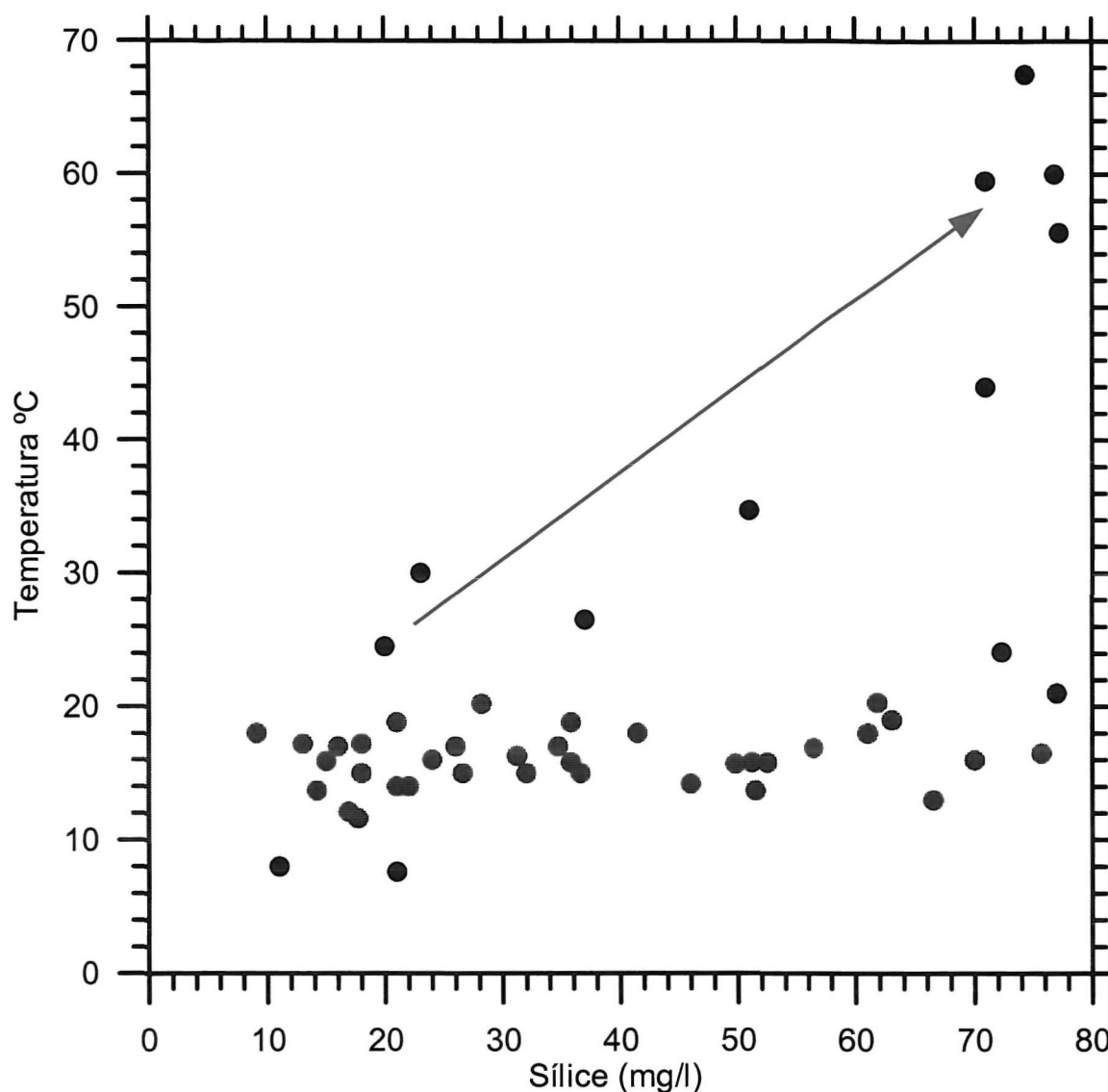


Figura 3.7 Relación entre la temperatura y el contenido en sílice de las manifestaciones carbónicas de la Península Ibérica

3.4 FACIES HIDROQUIMICAS

3.4.1 Análisis general

Con los análisis químicos selectos, procedentes tanto de muestras específicamente analizadas como de datos analíticos obtenidos de la bibliografía, se procedió a elaborar el mapa hidrogeoquímico que aparece incluido en el anexo. En su elaboración aparecen 71 análisis químicos de puntos de agua diferentes y como base geológica se ha dispuesto de la cartografía ibérica a escala 1:1.000.000 desarrollada por el IGME (1995).

En la elaboración de los diagramas de Stiff hubo que recurrir a tres escalas diferentes, lo que ya da una idea de una rica variedad de aguas: desde los tan sólo 118 mg/l de TSD de la andaluza Fuente Agria de Pórtugos hasta el máximo de 16.142 mg/l obtenidos para las aguas carbogaseosas también andaluzas de Lanjarón.

Tal como cabía esperar de entrada la facies aniónica predominante es la bicarbonatada, pero no faltan aguas en las que el sulfato sea predominante; puntualmente, las aguas cargogaseosas de Lanjarón son de facies clorurada.

Con respecto a los cationes, el Na^+ aparece como mayoritario; tal es así que todas las aguas que Armijo (1968) clasificaba como bicarbonatadas sódicas en su recopilación de aguas mineromedicinales hispánicas, también entran en la categoría de aguas carbogaseosas.

En segundo lugar aparecen facies cálcicas, tanto bicarbonatadas como sulfatadas. Las primeras están presentes especialmente entre las aguas catalanas y las andaluzas; las segundas son características de las aguas del Alto Guadalentín y del punto concreto de los Hervideros de Cofrentes.

Por último, algunos análisis pertenecen a una facies bicarbonatada magnésica, cuya representación aparece entre los Hervideros de Campos de Calatrava mientras que los Hervideros de Cofrentes tienen aguas sulfatadas magnésicas.

3.4.2 Galicia y Norte de Portugal

Se trata de la región donde las aguas tienen una calidad química más homogénea, como puede apreciarse en el mapa hidrogeoquímico: la forma de los diagramas de Stiff es prácticamente idéntica. Este efecto es especialmente acusado en la alineación de aguas Verín-Virahelho-Chaves-Vidago-Pedras Salgadas, confirmando el que todas estas aguas tienen los mismos procesos de adquisición de sales disueltas, si bien con distinta intensidad: los valores de TSD oscilan entre los 1.862 mg/l de Vidago y los 6.777 mg/l de Campilho.

Las altas temperaturas de las aguas de Chaves (67 °C) destacan frente al resto de las aguas carbónicas de la alineación, que están entre 15 y 20 °C. Sin embargo, esta diferencia no genera ninguna diferencia significativa en la calidad química de las aguas de Chaves: siguen siendo bicarbonatadas sódicas y con valores de TSD intermedios de 2,5 g/l. Incluso una especie en principio tan sensible a la temperatura como es la sílice, tiene un valor similar tanto en las aguas de Pedras Salgadas (75,5 mg/l de SiO_2), como en las de Chaves (74,3 mg/l) aún cuando las temperaturas son muy diferentes: 16,5 y 67,5 °C respectivamente.

Las otras aguas carbogaseosas de Modaríz, Melgaço y Messegas son algo diferentes a las de la alineación Verín-Chaves-Pedras Salgadas; aún siendo también de facies bicarbonatada sódica, sin embargo, muestran un cierto carácter cálcico que quizás sea debido a que son aguas menos evolucionadas. En los restantes iones mayoritarios no se presentan diferencias significativas entre esta agua y las de la alineación Verín-Chaves-Pedras Salgadas.

3.4.3 Campos de Calatrava

Se trata de una región de aguas carbónicas con una hidrogeoquímica mucho más compleja y variada que en caso anterior del NW de la Península. De esta complejidad da idea el hecho de que dos manantiales de aguas carbónicas separados unos pocos cientos de metros (El Chorrillo y Piedra de Hierro) y brotando en el mismo contexto geológico, presentan diferencias de salinidad del doble (2 y 4 g/l de TSD, respectivamente).

A partir del análisis del marco geológico e hidrogeológico del Campo de Calatrava cabe proponer tres contextos principales de adquisición de sales disueltas por las aguas subterráneas:

- 1.- Circulación por las fracturas de las rocas del zócalo: cuarcitas y pizarras
- 2.- Contacto con minerales presentes en las coladas basálticas
- 3.- Mezcla con aguas presentes en las cuencas sedimentarias terciarias. Dentro de estas, además de aguas ferruginosas, aparecen facies carbonatadas y salinas.

La Figura 3.8 recoge la representación de los análisis químicos sobre el clásico diagrama de Piper-Hill-Langelier. Sobre éste se aprecia cómo la facies catiónica es una mezcla de los tres iones principales: Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ ; en cambio, entre los aniones sí que hay un lógico predominio de los bicarbonatos y parecen marcarse dos líneas evolutivas, una de carácter sulfatado, y otra que tiende a desplazarse hacia el vértice del cloruro.

Del análisis de todos estos datos cabe proponer dos grupos de aguas:

1) Aguas de relativa baja salinidad, como los hervideros de El Villar o Piedrabuena de facies bicarbonatada magnésica. Su calidad química sería el resultado de circular sólo por las fracturas de los materiales del zócalo y luego del contacto con rocas volcánicas, que serían las responsables de ese carácter magnésico.

2) Aguas de alta salinidad, en las que hay un marcado carácter bicarbonatado, mientras que en unos casos los equivalentes de sulfatos superan a los cloruros y en otros es a la inversa. En este caso se trataría de un proceso de mezcla, entre las aguas del grupo anterior y las de las cuencas terciarias; en éstas hay aguas que se ponen en contacto con yesos y/o con sales y, dependiendo del predominio de una u otra mineralogía, se obtienen las facies hidroquímicas. El paradigma de este tipo de aguas serían los Baños de Trujillo, ubicados en el extremo SW de la cuenca de Daimiel-Ciudad Real, donde las aguas típicas son salinas y sulfatadas. El contenido de miliequivalentes de los baños de Trujillo es SO_4^{2-} 27, Cl^- 36, Ca^{2+} 26 y Na^+ 35, de manera que en este caso concreto, los contenidos de esas cuatro especies se justificarían por una simple disolución de yeso y caliza.

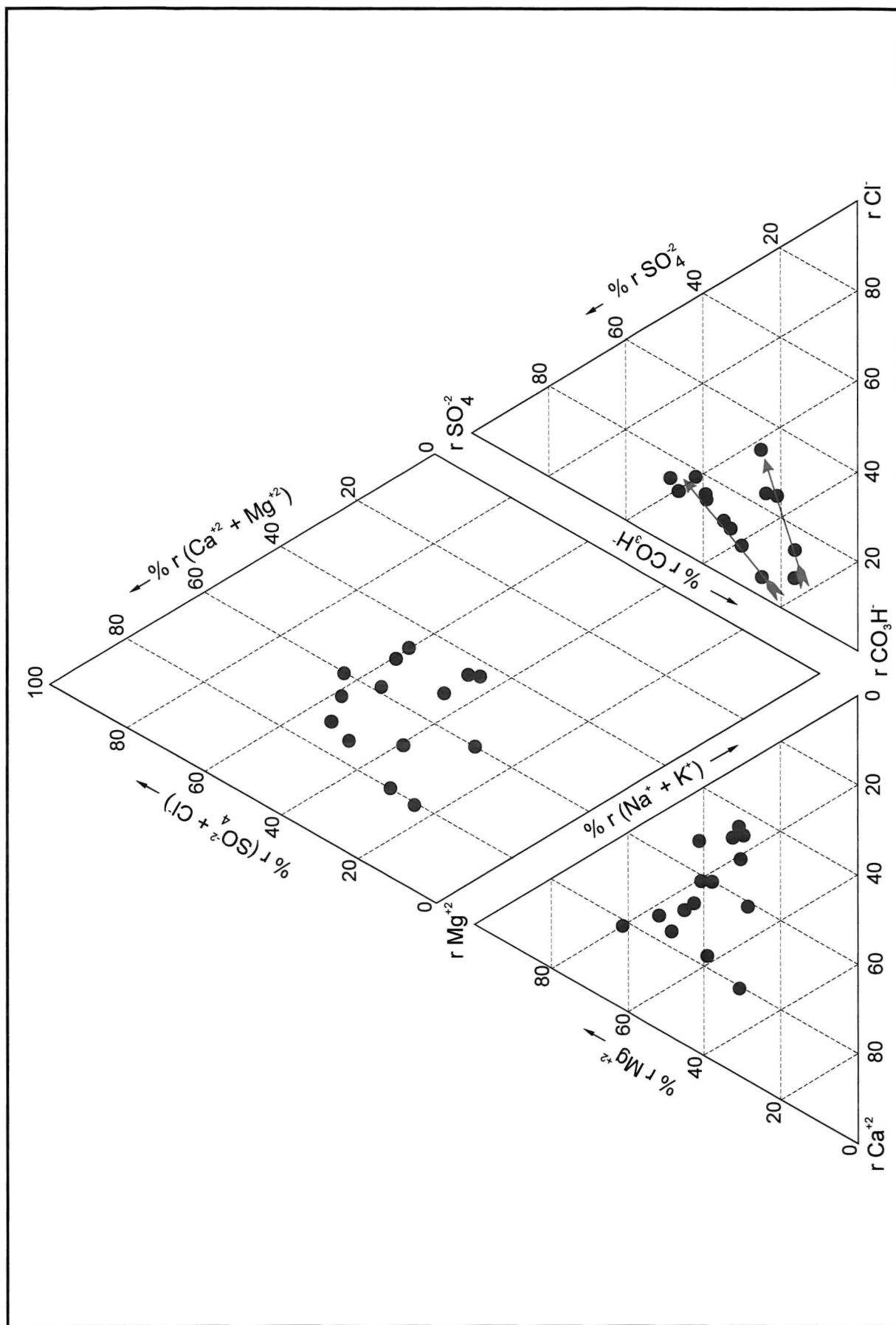


Figura 3.8 Diagrama Piper-Hill-Langelier para las aguas carbonáticas de Campos de Calatrava

3.4.4 Aguas carbónicas en la España meridional

El conjunto de aguas carbónicas peninsulares situadas al sur de Despeñaperros y las de Cofrentes, se caracterizan por una riqueza de facies, pero ahora las que están ausentes son las aguas de tipo bicarbonatado sódico.

Los dos análisis correspondientes a Marmolejo y Guarromán, indican una facies bicarbonatada cálcica y cálcica-sódica, respectivamente. Se trata de aguas de circulación sobre *hard rocks* y son equivalentes a otras que aparecen en los granitos y rocas paleozoicas de la región de aguas carbónicas catalanas.

Las aguas carbogaseosas de Sierra Nevada muestran un fuerte contraste. Por un lado Paterna y Pórtugos son similares, aguas bicarbonatadas cálcicas y de baja salinidad, con tan sólo 118 y 307 mg/l de TSD. En el extremo opuesto, las aguas carbónicas de Lanjarón llegan a tener hasta 16 g/l de TSD y un marcado carácter clorurado sódico, reflejo de que en éste caso concreto, además de circular por las fracturas de las *hard rocks* béticas, también hay una puesta en contacto con las sales del Triásico.

Para las aguas carbónicas del Alto Guadalentín se tiene que proponer un modelo de mezcla entre las aguas propias de ese acuífero sedimentario más la modificación que le supone un aporte de CO₂ de origen profundo.

El sondeo de Los Guiraos es de facies análoga a la de sus vecinas del Alto Guadalentín, aún cuando no se hallen en el territorio de aquellas.

Los Hervideros de Cofrentes se caracterizan por una elevada salinidad, 6 g/l, y facies sulfatada magnésica. Su presencia sobre materiales del Trias Germánico sirve para proponer que el origen del magnesio se deba en las dolomías que forman su nivel acuífero, lo que también contribuye al incremento de bicarbonatos. El elevado contenido en sulfato procedería de la disolución del yeso presente en la parte alta del Triásico y, además, cabe proponer un proceso de disolución de halita, también posiblemente presente en las sales del Trias, que se justifica por los similares valores en los equivalentes de Cl⁻ y Na⁺: 10 y 9,7 meq/l respectivamente.

3.4.5 Aguas carbónicas catalanas

La primera característica a destacar hace referencia a la temperatura: la mayor parte de las manifestaciones carbónicas son de aguas frías, con valores entre 13,5 y 17,4 °C, no muy diferentes a la temperatura del aire. Únicamente las Caldas de Malavella presentan un claro termalismo, con valores en surgencia de 60 °C (Anexo II).

La representación de los iones mayoritarios sobre el diagrama de Piper-Hill-Langelier (Figura 3.9) indica la existencia de dos facies hidroquímicas: una bicarbonatada cálcica y otra bicarbonatada sódica. Esta circunstancia ya fue indicada por París y Albert (1976) quienes, a partir del empleo de geotermómetros clásicos, proponen que las aguas sódicas son termales, pero han experimentado un proceso de enfriamiento en el circuito de salida, mientras que a las cálcicas se les atribuye un origen termal más incierto.

Dejando de lado el carácter o no termal, lo que si parece evidente es que son dos grupos diferentes; aunque ambas facies tienen el ión bicarbonato como mayoritario, también hay diferencias en contenido en aniones (véase el triángulo correspondiente en la Figura 3.9): las aguas cálcicas se colocan justo en el extremo del HCO_3^- , mientras que las sódicas tienen un mayor porcentaje de sulfatos y cloruros.

Posiblemente, la facies cálcica son aguas menos evolucionadas, con menor tiempo de permanencia en el subsuelo, y a la inversa para el caso de las sódicas. La evolución entre ambos grupos podría estar representada por las flechas que se indican sobre el diagrama de la Figura 3.9.

La diferencia entre las dos facies hidroquímicas también se refleja en los valores de salinidad. Ninguna de las aguas cálcicas tiene valores de conductividad eléctrica por encima de $2.500 \mu\text{S}/\text{cm}$ mientras que las sódicas llegan a superar los $6.000 \mu\text{S}/\text{cm}$. Este contraste de salinidad apoya la tesis de que las sódicas son aguas con mayor tiempo de circulación. La única excepción a esta regla se da en el caso de la fuente picante de Amer.

Igualmente parece existir una diferencia de posición entre los puntos de agua de sendas facies; los de aguas naturaleza cálcica se ubican en el interior de los macizos paleozoicos, mientras que las sódicas están en las fallas de borde o incluso (caso de Caldas de Malavella) en el interior de las cuencas, lo que de nuevo apoya la tesis de que se trate de aguas subterráneas con mayor antigüedad.

Los dos análisis correspondientes a las vecinas Costa Roja y el pozo de Torrás-Hostech, se separan de esta tónica general de las aguas catalanas: ambas son aguas de tipo sulfatado cálcico. Quizás esto sea debido a una mezcla de aguas carbónicas “normales” con aguas de la cuenca sedimentaria terciaria en cuyo borde, o dentro, se encuentran estos dos puntos; de esta manera cabe suponer que los elevados contenidos en sulfatos están causados por una disolución de yesos terciarios, tal y como parece indicar la similitud de equivalentes en el pozo Torrás-Hostech: $35 \text{ meq}/\text{l}$ tanto de sulfato como de calcio.

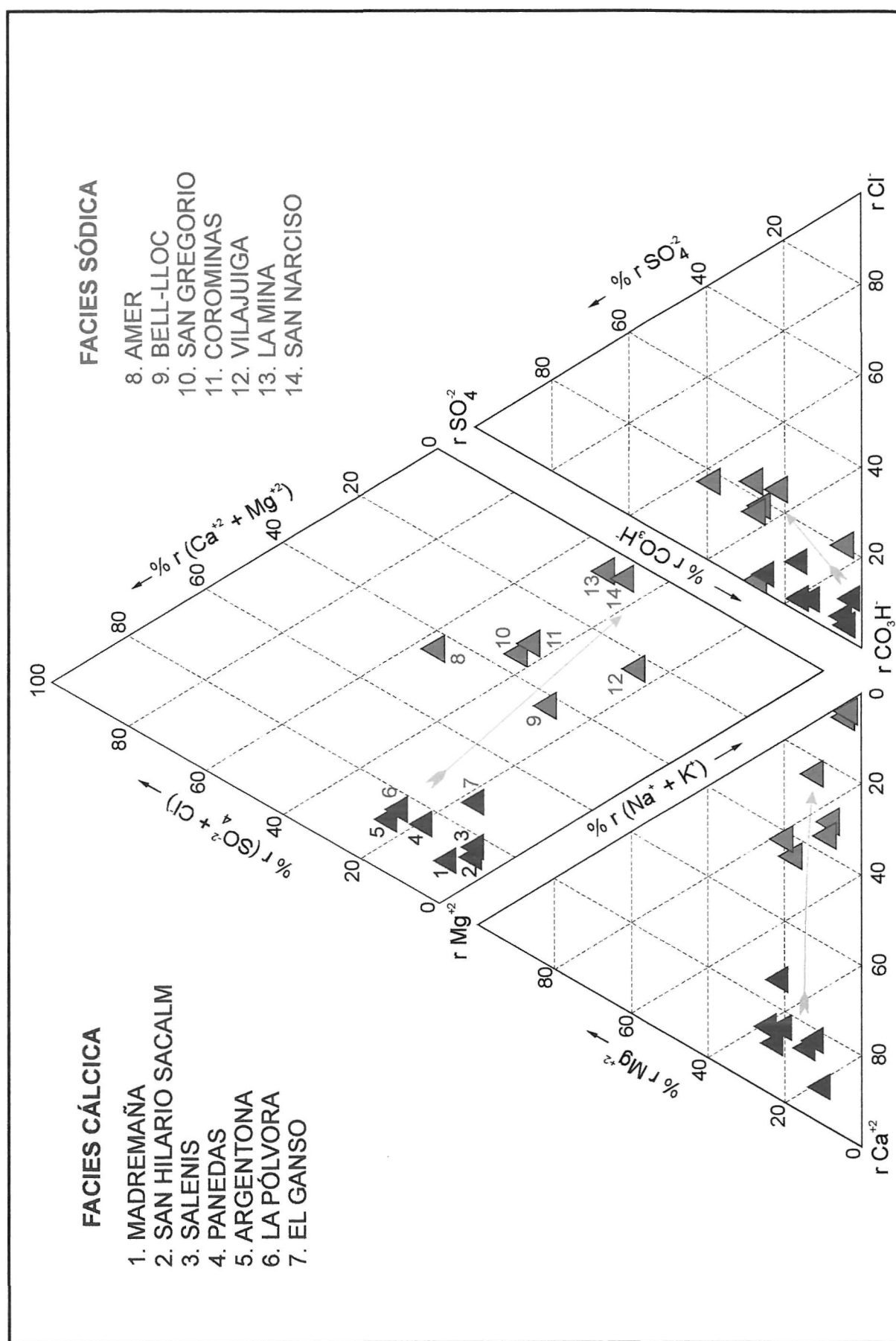


Figura 3.9 Diagrama de Piper-Hill-Langelier par las aguas carbonatadas catalanas

3.5 MODELOS HIDROGEOQUÍMICOS CONCEPTUALES

3.5.1 Introducción

Tras el análisis de las distintas facies hidrogeoquímicas presentes y de los posibles procesos de adquisición de sales, queda ahora plantear una serie de modelos hidrogeoquímicos conceptuales. Estos recogen la descripción de los distintos procesos a que pueden verse sometidas las aguas carbónicas subterráneas en su circulación por el subsuelo.

Aunque no se indica explícitamente en los modelos, se parte del supuesto de que las aguas carbónicas participan de los mismos procesos generales de adquisición de sales que acontecen en las aguas subterráneas normales: adquisición de sales por el agua de lluvia, más su concentración por evaporación, incorporación de CO_2 del suelo (degradación de la materia orgánica) y con ésta, ataque químico a la litología del subsuelo.

3.5.2 Modelo hidrogeoquímico para las *hard rocks*

Como ya ha quedado señalado en las páginas anteriores, la mayor parte de las aguas carbónicas ibéricas aparecen tras la circulación en las fracturas y discontinuidades en *hard rocks*; principalmente granitos tardihercínicos del Macizo Hespérico y Cordillera Costero Catalana, y sobre rocas metamórficas de bajo grado en Galicia, Andalucía y Cataluña. Cuando la circulación de las aguas tiene lugar, única y exclusivamente, sobre *hard rocks*, de manera que no hay influencia de rocas sedimentarias en el borde de cuencas, cabe proponer el modelo hidrogeoquímico que se recoge en la Figura 3.10.

Este fue propuesto por Moratilla (1999) para explicar los procesos en todo tipo de aguas minerales sobre *hard rocks* hispánicas.

Las aguas de circulación somera (1 y 2 en la figura) tienden a ser de muy baja salinidad y facies bicarbonatada cálcica, al tratarse de aguas de lluvia más una incipiente hidrólisis de plagioclasas cálcicas.

Este estadio no está recogido en nuestras aguas carbónicas, pero vendría a ser el agua inicial, que al recibir un CO_2 de origen profundo, adquiere un carácter agresivo y aumenta su salinidad, pero manteniendo su carácter bicarbonatado cálcico.

El siguiente estado evolutivo (3 en la figura) vendría a ser aguas de facies bicarbonatada sódica, más salina que la fase 2. Esto supone un incremento del contenido en bicarbonatos que para las aguas carbónicas está claro que es el CO_2 que proviene del subsuelo.

Pero a la vez hace falta una substitución del Ca^{+2} por el Na^+ . El incremento del Na^+ puede provenir de la hidrólisis de plagioclasas sódicas, menos solubles que las cálcicas, y a la vez se requiere un proceso que elimine el Ca^{2+} en solución.

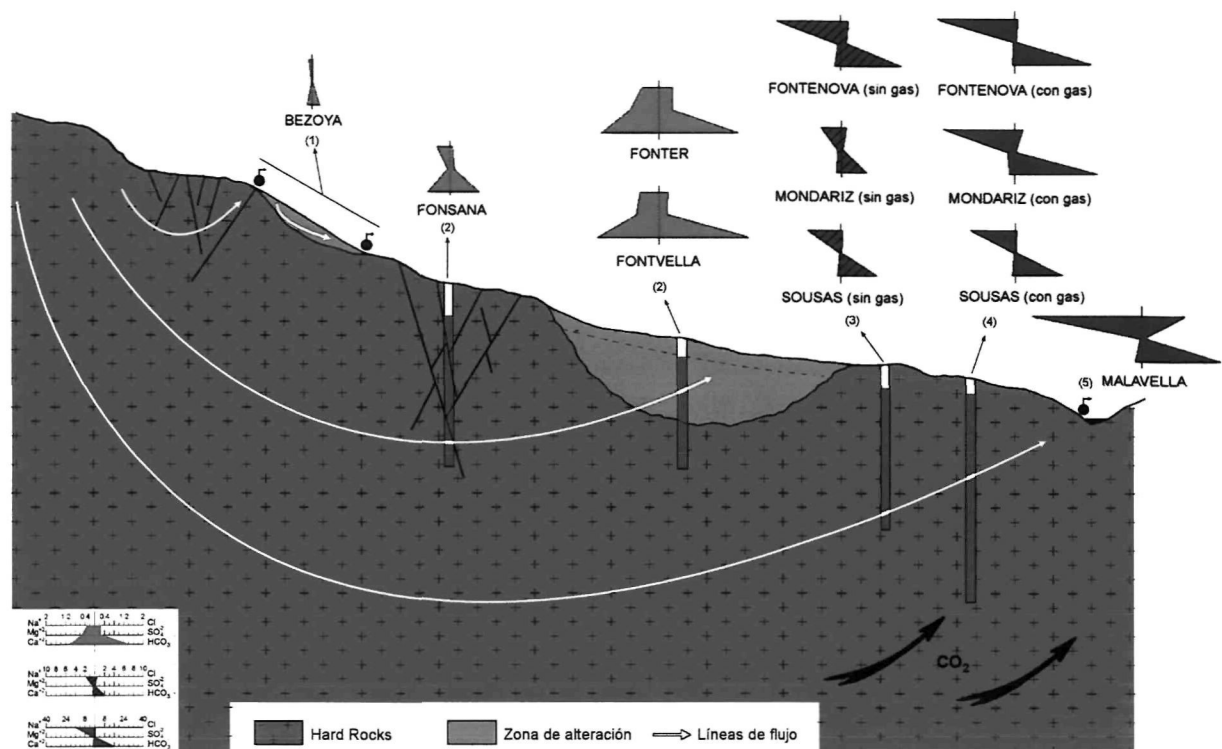


Figura 3.10 Modelo hidrogeoquímico de la formación de aguas carbónicas en hard rocks (Moratilla, 1999).

Gascoyne y Kaminemi (1993) proponen los siguientes mecanismos:

- a.- La precipitación de calcita.
- b.- Fenómenos de intercambio iónico (calcio por sodio) entre las aguas y las arcillas de alteración en la superficie de diaclasas y fracturas.

A su vez, el segundo proceso conlleva una nueva fuente de Na^+ en solución.

En el esquema de Moratilla (1999) las aguas carbónicas de las Caldas Catalanas vendrían a ser el siguiente estado evolutivo, caracterizado por una mayor salinidad que las gallegas y por la presencia relativamente elevada en cloruros.

Sin embargo, no parece ser este el caso, ya que en el NW de la península Ibérica aparecen las aguas de Campilho y Vidago sin ese contenido en cloruros y más salinas incluso que las de las Caldas de Malavella (6 frente a 4 g/l). Algún otro factor debe entrar en juego para elevar los contenidos de Cl^- en las Caldas de Malavella hasta 500 mg/l, mientras que en las portuguesas no superan el centenar de mg/l.

Por comparación entre los dos contextos geológicos, quizás la clave resida en que las aguas catalanas también se encuentran en un área dónde ha tenido lugar una actividad volcánica reciente; ésta ha podido generar fluidos hidrotermales residuales en los que aparecen altos contenidos de NaCl ya sea en el propio fluido o en la zona que ha sufrido la alteración.

3.5.3 Modelo hidrogeoquímico de las aguas carbónicas en rocas sedimentarias

Con la excepción de las aguas de Campos de Calatrava, este modelo corresponde a las aguas del Alto Guadalentín, los Guiraos, Cofrentes y el caso especial de Lanjarón.

Para estas aguas cabe proponer un modelo de adquisición de sales convencional, con hidrólisis de rocas silicatadas y/o disolución de rocas carbonatadas, que llevaría a una génesis de aguas de facies bicarbonatada cálcica de baja salinidad, pero que se ve fuertemente modificado cuando este agua entran en contacto con yesos, dando lugar a aguas de alta salinidad y facies sulfatada.

Las aguas de Lanjarón serían una simple variante en la que la elevada salinidad no viene provocada por el contacto con yesos, sino por la disolución de halita, dando lugar a una facies clorudada sódica muy marcada.

3.5.4. Modelo conceptual para las aguas carbónicas de Campos de Calatrava

Este grupo de aguas carbónicas requiere un modelo aparte, dada la complejidad hidrogeoquímica de esta región de aguas carbónicas.

En principio estas aguas subterráneas proceden de la circulación por rocas metamórficas poco solubles (mármoles y pizarras) que al recibir el CO₂ profundo, y sobre todo ponerse en contacto con basaltos, adquieren una facies bicarbonatada sódica o magnésica de salinidad media.

Posteriormente, algunas de estas aguas descargan en el interior de las cuencas terciarias con sales. A partir de este punto se producen dos líneas evolutivas:

- a) Una de aguas bicarbonatadas pero con sulfatos por encima de cloruros, indicativa de una mezcla con aguas que han circulado por yesos.
- b) Otra facies bicarbonatada, pero con cloruro como el segundo anión, que se corresponde con disolución de halita. No se indica ninguna facies catiónica concreta ya que se produce una mezcla que anula la presencia de un catión mayoritario.

3.6 HIDROGEOQUÍMICA DE LOS GASES EN LAS AGUAS PENINSULARES

Durante la labor de recopilación química en gabinete, se encontraron análisis de % de gases en volumen en algunas de las aguas de la Península Ibérica. Los datos se refieren principalmente a los tres componentes más abundantes: CO₂, N₂ y O₂. El conjunto de resultados se reproduce en el Anexo II b.

La presencia de estos datos obedece a dos motivos:

- 1.- La determinación de los tres gases principales en aguas era una técnica rutinaria en los análisis químicos con una cierta antigüedad, en el entorno de la primera mitad del siglo XX. El contenido en CO₂ y N₂ era un criterio importante a la hora de clasificar las aguas.
- 2.- La determinación de gases en los estudios geotérmicos, especialmente en los realizados en los años setenta. Se trataba de una analítica usada para investigar la composición de las fumarolas volcánicas que se desplaza al estudio de las aguas termales.

Como cabía esperar de partida, el CO₂ es normalmente el gas mayoritario, de manera que la nube de puntos tiende a ubicarse junto a su vértice en el diagrama. El N₂ aparece como segundo gas, mientras que el O₂ es el minoritario de los tres: en todos los puntos aparece por debajo de la línea que marca el 20 % de O₂ en volumen.

Dentro de la nube de puntos de aguas ricas en CO₂ se pueden distinguir dos grupos de aguas:

- a.- Una decena de muestras se ubican casi pegadas al vértice de 100 % de CO₂, con valores siempre iguales o superiores al 95 %.
- b.- Otra decena de aguas muestra porcentajes de CO₂ entre el 80 y el 90 %.

No parece clara la razón de la existencia de una laguna de datos entre estos dos grupos. En ambos aparecen aguas de distintas regiones ibéricas, con la excepción de que no hay valores muy altos de CO₂ en las aguas procedentes del Alto Guadalentín. Esto quizás pueda deberse a que el Alto Guadalentín es una mezcla de gas CO₂ de origen profundo con las aguas de un acuífero cautivo (o semicautivo) que podrían tener de entrada un predominio de gas N₂. Sin embargo, esta hipótesis no sirve para explicar porqué en los dos grupos aparecen diversas aguas carbónicas catalanas pertenecientes a contextos geológicos similares. Lo mismo sucede con las aguas andaluzas: las aguas de Marmolejo están muy próximas al vértice del CO₂, mientras que la Fuente Agria de Pórtugos tiene “sólo” un 80 %.

Más sorprendente resulta aún el caso de los dos análisis de la Fuente Picante de Amer, cada uno de los cuales se refleja en uno de los grupos indicados. Este hecho quizás sea indicativo de que no existen diferencias reales en estas fuentes, sino que la variación encontrada ha podido ser provocada por algo de contaminación con aire durante el proceso de muestreo. Esta explicación es coherente con el hecho de que la muestra con el 75 % de CO₂ tiene también un 10 % de O₂ y un 18 % de N₂, una relación de mezcla que coincide con la adición de aire a la composición de 2 % O₂ y 4 % N₂.

A este respecto volvería a tomar fuerza la explicación de que las aguas del Alto Guadalentín no son carbónicas *sensu stricto*, sino que son aguas subterráneas mezcladas con una aportación reciente de CO₂, proceso desencadenado por causas antrópicas, y que pueden ser variables en función de la explotación de los pozos. A favor de esta hipótesis está el hecho de que los pozos 4 y 3, los de más bajo contenido en CO₂, a su vez son los que tienen menores contenidos en CO₃H⁻ y un pH más alto: 1000 mg/l y 6.31 en el sondeo 4 y 540 mg/l y un pH básico, 7.07, en el pozo 2, cuyo contenido gaseoso casi roza la marca del 80 % en N₂. Además, la relación N₂:CO₂ que presentan los pozos Guadalentín-3 y Guadalentín-4, en torno a 80:20 en volumen, se asemeja mucho a la proporción que tienen ambos gases en la atmósfera, lo que corrobora su origen superficial.

En cambio, en las restantes captaciones carbogaseosas del Alto Guadalentín representadas en la Figura 3.11 los valores de bicarbonatos son altos, entre 1.650 y 2.700 mg/l y además con pH relativamente ácidos, inferiores a 6.2.

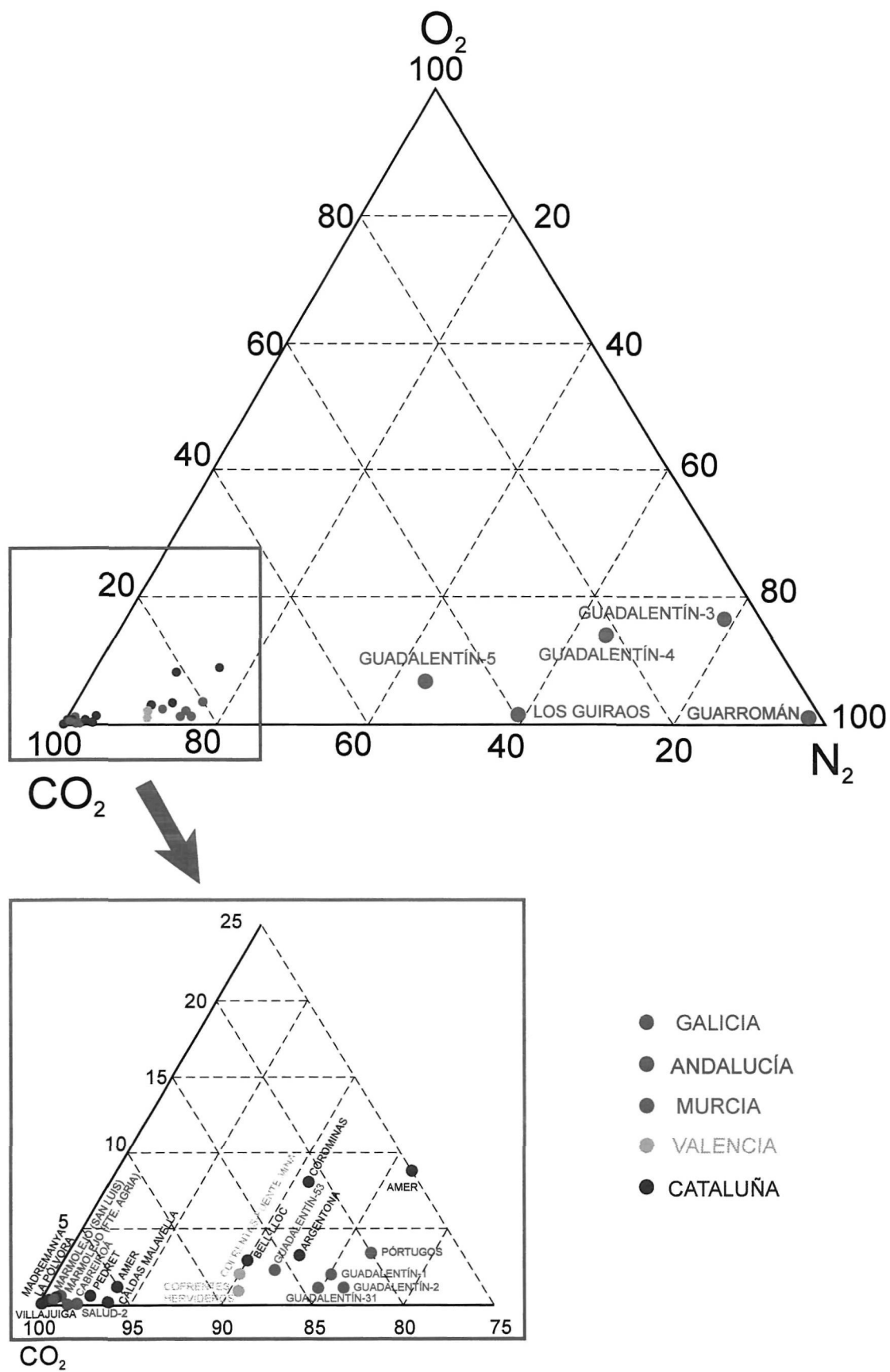


Fig. 3.11 Distribución de los contenidos de los tres principales gases disueltos en las aguas carbónicas (% en volumen).

Queda, por último, la analítica de gases de la fuente de Guarromán, que indica claramente que no es carbogaseosa. Como se trata de un dato bibliográfico, sólo cabe especular con hipótesis como:

- a.- un error de muestreo que ha provocado la contaminación de la muestra,
- b.- un error en la identificación del punto de muestreo, o
- c.- en la fecha de esa analítica la fuente hubiera perdido su carácter carbónico, lo que encaja con el hecho de que el manantial está hoy día perdido, recubierto por echadizos.

DEPOSITO EM LISBOA: AV DA LIBERDADE, 132

DEPOSITO NO PORTO: CANCELA VELHA, 5

ÁGUA MINERO-MEDICINAL DE MELGACO

HIPOTERMAL.
Mesosalina-bicarbonatada
cálcica e mixta.
(Cálcica, Magnésica, Sódica, Litínica, etc.)
Muito gazo-carbónica.



É a mais rica das águas
bicarbonatadas cálcicas portuguesas
e pertence a um tipo de água que
não tem equivalentes em Portugal.
Rádioactiva (Radon e Rádio)

FONTE NOVA
ANALISE do Prof. Charles Lissens (1910)

Acido carbonico (CO₂) 422 mgr., dos quais 263 mgr. livres (1912)

Temperatura 14.6° Concentração hidrogeologica 14-14.4

Indice Chauxpore 19.380 Residuo fixo a 100° 1.374 gr. por litro

Residuo a 100° 594.2 mgrs. Alcalidade 12.4° sobre 1° por litro

POR LITRO

| ANIONS 100 mgrs | CATIONS 100 mgrs |
|---|------------------|
| Acido carbonico CO ₂ | 1619.4 mgrs |
| Carbono chloro | 26.3 " |
| " sódio | 15.1 " |
| " magnésio | 32.2 " |
| " potássio | 15.5 " |
| " ferro | 10.2 " |
| " cálcio | 2.5 " |
| " manganeso | 2.1 " |

Radio 13,410¹⁰ grs. Radon 1.0 milimicrocurie Sólidos 594 mgrs

FONTE NOVA
7 Grandes Prêmios
17 Medallas de Ouro 8 Diplomas

Analisado por Charles Lissens, Prof. do Instituto de Hidrologia e do Instituto Superior Technico de Lisboa, do Academia de Sciencias de Lisboa e da International Society of Medical Hygiene

Utilissima nas doencas gasticas (dispepsia, acidoza, flatulencia, etc.), nas doencas de aparelho digestivo (gastrites, ulceras, etc.), nas doencas de aparelho circulatorio (arterias, etc.), do aparelho urinario (nefroza, etc.), da gaza urtica, etc. e do sistema nervoso (neurasthenia, histeria, etc.)

BACTERIOLOGICAMENTE PURÍSSIMA

AGRADABILÍSSIMA COMO BEBIDA SIMPLES OU MISTURADA COM VINHO OU LEITE



4. HIDROGEOQUÍMICA ISOTÓPICA

CAPÍTULO 4

HIDROGEOQUÍMICA ISOTÓPICA

4.1 INTRODUCCION

La mayoría de los elementos químicos poseen al menos dos isótopos. La determinación de las diversas composiciones isotópicas proporciona una información que en ocasiones sería difícil, si no imposible, de obtener exclusivamente con la química convencional. Estas variaciones naturales entre isótopos, casi siempre muy pequeñas, se determinan mediante el análisis de las relaciones isotópicas, en el caso de los isótopos estables, o de la actividad radiactiva en el caso de los isótopos inestables.

Los isótopos se comportan como trazadores ideales, pues sus comportamientos químicos son prácticamente los mismos en cualquiera de sus formas. Como tales trazadores pueden emplearse con sus niveles naturales de enriquecimiento, lo más frecuente en hidrogeoquímica, o añadirse al sistema estudiado con composiciones isotópicas modificadas artificialmente.

El análisis isotópico en geoquímica e hidroquímica se ha convertido en una práctica rutinaria desde hace varias décadas, afirmándose como una poderosa herramienta en el estudio de los sistemas naturales del siglo XX. En nuestro país se comienza a usar en la década de los setenta, al amparo de equipos instalados en el CEDEX, y es una técnica madura que se usa de una forma masiva desde la última década, coincidiendo en el tiempo con la puesta en operación de un considerable número de laboratorios de isótopos, que han facilitado y abaratado los análisis. No obstante, continúa habiendo isótopos “exóticos” con los que raramente se trabaja, como es el caso de los correspondientes al Sr, Cl, gases nobles, B, etc.

En este trabajo se realizan análisis de isótopos estables (O, D, C y N) así como radiactivos (T, Rn), destacando la inclusión de isótopos de gases nobles (He y Ne).

El análisis isotópico de los gases nobles todavía es de uso muy excepcional, pese a su gran potencialidad y de ahí la escasez de trabajos a escala internacional. De esta situación da idea el hecho de que en el mundo sólo una compañía fabrica de modo comercial la instrumentación analítica necesaria para el análisis de relaciones isotópicas de gases nobles (NG-IRMS) de manera que aún hoy, a nivel mundial, son muy escasos los laboratorios que cuentan con esta capacidad analítica. La situación se agrava por el hecho de que la mayor parte de los laboratorios que disponen de esta técnica no ofrecen servicio analítico a investigadores externos, y concretamente en España no existe ningún laboratorio de este tipo, por lo que los análisis se realizaron en la Universidad de Tokio.

Los equipos analíticos (espectrómetros de masas) utilizados para medir las composiciones de los isótopos estables tendrían mucha dificultad técnica en medir las abundancias isotópicas absolutas. Por tanto, su diseño se ha encaminado a medir relaciones entre los diferentes isótopos (por comparación), planteamiento analítico que permite más precisión. Esta es la principal razón por la que los espectrómetros se denominan de relaciones isotópicas y por lo que se emplean las unidades δ (‰), que siguen la conocida fórmula (tomando como ejemplo el carbono):

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Muestra}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Patron}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Patron}}} \times 1000$$

Entre las principales aplicaciones de los análisis isotópicos en hidrogeología se encuentran los aspectos relativos a la datación de aguas, la dinámica de los acuíferos, la interacción agua-roca y, por supuesto, el origen de las sales y los gases disueltos.

4.2 CONTROL DE CALIDAD DE LOS DATOS ISOTÓPICOS

Con la misma filosofía que en el caso de los datos hidroquímicos convencionales, también los datos isotópicos incluidos en este trabajo han sido sometidos a un control de calidad. Este control ha sido menos exhaustivo que en el caso de la hidroquímica convencional ya que:

- 1.- Apenas hay criterios cuantitativos para chequear la “calidad” de un análisis isotópico, como es, por ejemplo, el balance de cationes-aniones.
- 2.- La mayor parte de los datos isotópicos han sido obtenidos (tanto muestreo como analítica) personalmente. Confiamos en nuestro quehacer y al menos esto elimina la posibilidad de ciertos errores, como el de simple transcripción de datos, cuando se refieren a datos bibliográficos.

El método más utilizado, si no el único, es la comparación simple entre resultados procedentes de diferentes fuentes de información. En algunas ocasiones el cálculo del denominado “exceso de deuterio” ($\Delta\text{D} = \delta\text{D}_{\text{VSMOW}} - 8\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$), sí puede ser indicativo de anomalías o de posibles errores. Pero, incluso en estos casos, la base del criterio aplicado es la comparación con valores previos correspondientes al punto de agua o, en su defecto, al área de estudio.

Aplicando los criterios antedichos a los resultados isotópicos recopilados en el Anexo III, se puede hacer algunos comentarios generales sobre la calidad de cada determinación o la identificación de algunos valores aparentemente extraños:

4.2.1 $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$

En la tabla (Anexo III) se aprecian algunos valores con poco grado de coincidencia o simplemente raros respecto a lo que cabría esperar. Los análisis isotópicos de hidrógeno y oxígeno que proceden de IGME (1984), son generalmente

poco coincidentes con los resultados propios. Algunos valores de δD son claramente dudosos. Esto sucede con el valor correspondiente a Vilajuiga, -19 ‰, que refleja un “exceso de deuterio” de 37, valor demasiado alto respecto a las demás aguas catalanas. Otros valores $\delta^{18}O$ del IGME como los de San Narciso y Salenis no son coincidentes con los resultados propios ni con los de Mas Pla (2000, comunicación personal). Esto hace pensar que en el informe del IGME (1984) para Cataluña los valores de deuterio, y en menor medida los de oxígeno, son poco precisos. La mejora de las técnicas de análisis de relaciones isotópicas en los años transcurridos desde que se llevaron a cabo los citados informes del IGME y la coincidencia con los resultados obtenidos por Mas Pla, nos inducen a pensar que los resultados propios son de buena calidad.

4.2.2 $\delta^{13}C_{PDB}$ (en CID y gases):

Los resultados isotópicos del carbono inorgánico disuelto no se han podido contrastar con datos previos a causa de las escasas determinaciones de este parámetro realizadas en las aguas carbónicas de nuestro país e incluso a nivel mundial. Los resultados tienen bastante similitud con los valores obtenidos en el norte de Portugal, dentro de las incertidumbres inherentes a estos muestreos (ya descritas en el apartado 1.3.2). En principio, los valores propios nos infunden un grado de fiabilidad bastante alto, en base a la experiencia adquirida en este tipo de muestreos y análisis y a que diferentes campañas de muestreo nos proporcionaron resultados idénticos.

Respecto a los resultados del análisis de $\delta^{13}C$ sobre los gases de Cabreiroá, no se han podido referenciar bien al patrón internacional PDB debido a la falta de estándares gaseosos en el laboratorio en la época en que fueron hechos los análisis. Los valores deben tomarse exclusivamente como una serie indicadora de la variación isotópica del CO_2 emitido por la fuente frente al tiempo, con una buena precisión analítica relativa entre las muestras de la serie, pero sin poder garantizar el valor absoluto frente al PDB. Por esta razón se hace referencia a valores $\delta^{13}C$ y no a $\delta^{13}C_{PDB}$.

4.2.3 $\delta^{15}N_{aire}$ (en gases):

Los resultados no se han podido contrastar con ningún otro valor de nitrógeno disuelto en aguas subterráneas de la Península Ibérica, que es posible que nunca se hayan llevado a cabo.

En este caso los resultados se pudieron normalizar respecto al valor convencional del nitrógeno atmosférico, pues se pudo fijar correctamente este valor precisamente mediante numerosos análisis del aire del laboratorio y de paso comprobar la estabilidad instrumental. Los resultados obtenidos entran dentro de los que se han obtenido en otros muestreos de fluidos terrestres y, en principio, no ofrecen dudas en cuanto a su calidad.

4.2.4 Tritio:

En la recopilación, numerosos valores correspondientes a aguas carbónicas catalanas, procedentes de informes del IGME (1984), se han desestimado y ni siquiera aparecen en el Anexo III. De hecho, en el informe correspondiente, ya se señala la gran discrepancia de resultados entre los dos laboratorios encargados de las dataciones y se concluye que uno de ellos midió una excesiva actividad de tritio en las muestras. Se

consideran erróneos, y se emplean únicamente los procedentes del laboratorio del CEDEX.

4.2.5 $^4\text{He}/^3\text{He}$ y ^{20}Ne :

No se ha encontrado ningún artículo científico en el que se haya aplicado isótopos de gases nobles en las aguas carbónicas de la Península Ibérica, ni siquiera en aguas subterráneas ordinarias. Recientemente algún proyecto del Ciemat ha empleado isótopos de He, pero con el objetivo de datar aguas (Gómez, 2002). Los valores se han comparado con los obtenidos en aguas carbónicas de otros países y resultan muy parecidos.

La toma de las muestras para la determinación de relaciones isotópicas de gases nobles es muy delicada pues se puede producir contaminación atmosférica con facilidad. Esto es lo que parece haber ocurrido en la muestra de Melgaço, ya que la composición de ^{20}Ne soporta la hipótesis de esta contaminación.

4.3 ISÓTOPOS ESTABLES DE OXÍGENO E HIDRÓGENO

4.3.1 Análisis de la relación $\delta^{18}\text{O}$ - δD

Los isótopos de hidrógeno y oxígeno fueron los primeros en ser utilizados en hidrología, concretamente en el agua de mar y en las precipitaciones. Después se han empleado profusamente en aguas continentales, pero sin perder su utilidad original. El salto cualitativo que revolucionó su uso en aguas se basó en el clásico trabajo de Craig (1961), donde se demostraba que prácticamente todas las aguas de origen meteórico del planeta se sitúan a lo largo de una línea recta que relaciona sus composiciones isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ y δD . Esta recta se denomina desde entonces “línea de las aguas meteóricas mundiales”, y se define por la ecuación $\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$.

Los valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ se representan gráficamente frente a los de $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ en la Figura 4.1. En la gráfica también se incluyen, a modo de contraste, los valores de una serie de aguas minerales no carbónicas. Los datos proceden de muestreos y analíticas del propio autor de la tesis junto con algunos valores de otros autores en regiones en las que no se disponía de esa información (Anexo III.b). Del análisis de esta representación gráfica se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1.- En general, la composición isotópica de todas las aguas procedentes de una misma región se encuentran situadas en los mismos entornos de la gráfica, independientemente de si las aguas son de naturaleza carbónica o no. Pero en la representación gráfica se aprecian varias muestras que no siguen esta pauta.

Así Les y Caldas de Boí, aguas no carbónicas, se alejan de los valores típicos de las aguas de Gerona, pero ello es debido a que los dos puntos están localizados en el Pirineo leridano, en una zona de elevada altitud correspondiente a aguas más “frías”, en concordancia con los resultados isotópicos obtenidos. Algo similar le ocurre a Lanjarón que, debido a su altitud, presenta también valores $\delta^{18}\text{O}$ y δD más negativos de lo que sería la tónica normal en Andalucía. Finalmente, cabe destacar cómo los valores de

Cofrentes se alejan notablemente de la línea de las aguas meteóricas mundiales. Esta excepción será tratada en detalle más adelante por ser un hecho muy significativo. En menor medida también muestran una deriva hacia valores de $\delta^{18}\text{O}$ más negativos las aguas del Alto Guadalentín, hecho que ya fue comentado por Cerón (1995).

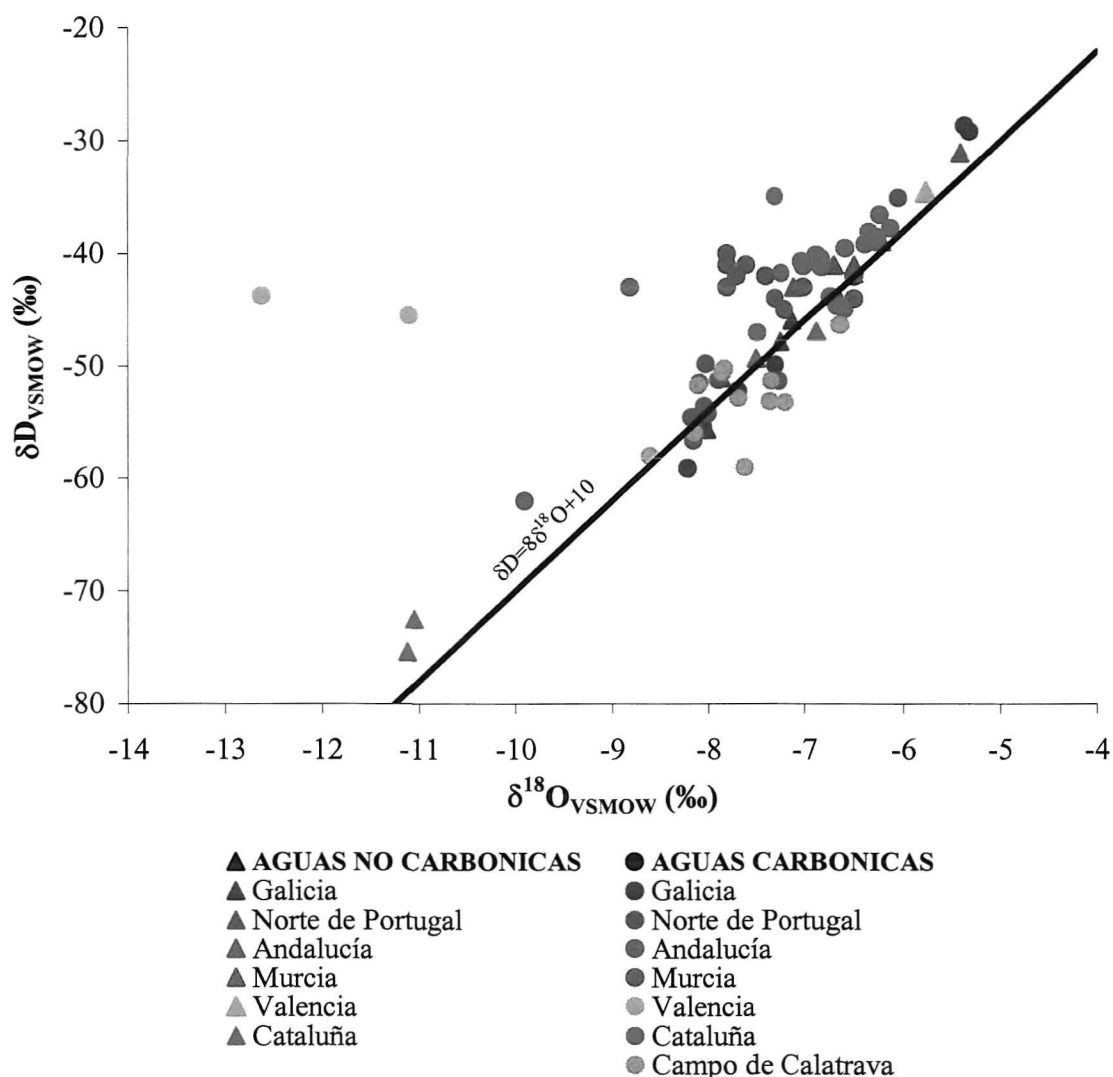


Figura 4.1.- Representación gráfica $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} - \delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ de aguas carbónicas y algunas aguas minerales de naturaleza no carbónica de la Península Ibérica.

2.- Las aguas carbónicas ibéricas presentan relaciones isotópicas idénticas a las aguas no carbónicas, y sus valores se aproximan bastante a la tendencia que marca la línea de aguas meteóricas mundiales. Se encuentran muy lejos de los valores que corresponderían a un agua juvenil o magmática: $\delta^{18}\text{O}$ entre +5 y +8 y δD entre 40 y 80 ‰ (Magaritz y Gat, 1981). Por tanto se deduce que las aguas carbónicas tienen un origen meteórico común con el resto de aguas subterráneas y que, salvo excepciones, en

ellas no se producen reacciones físico-químicas específicas capaces de modificar la isotopía del oxígeno y el hidrógeno.

Las precipitaciones de la Península Ibérica pueden seguir unas tendencias un poco diferentes de la pauta marcada por la línea de las aguas meteóricas mundiales. Plata (1994) presenta la gráfica $\delta^{18}\text{O}$ - δD de las precipitaciones correspondientes a diez estaciones meteorológicas peninsulares (siete portuguesas, dos españolas y una británica) y un trabajo llevado a cabo en el Montseny. De la correlación lineal de los resultados, Plata obtiene las ecuaciones de las líneas correspondientes a cada estación.

Cada una de estas líneas se ha calculado mediante la correlación con al menos una treintena de muestras. Casi todas las rectas obtenidas de este modo difieren de la línea mundial definida por la ecuación $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}} = 8 \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} + 10$. Por el interés que supone su proximidad geográfica con las zonas de aguas carbónicas estudiadas, a continuación reproducimos algunas de las ecuaciones obtenidas:

$$\begin{aligned}\text{VILAREAL: } \delta\text{D}_{\text{VSMOW}} &= (6.07 \pm 0.368) \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} - (3.09 \pm 4.05) \\ \text{OPORTO: } \delta\text{D}_{\text{VSMOW}} &= (5.88 \pm 0.32) \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} + (0.26 \pm 3.89) \\ \text{BARCELONA: } \delta\text{D}_{\text{VSMOW}} &= (7.21 \pm 0.64) \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} + (6.64 \pm 9.21) \\ \text{MONTSENY: } \delta\text{D}_{\text{VSMOW}} &= (7.91 \pm 0.24) \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} + (9.78 \pm 6.68) \\ \text{GIBRALTAR: } \delta\text{D}_{\text{VSMOW}} &= (6.17 \pm 0.21) \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} + (3.50 \pm 3.78) \\ \text{MADRID: } \delta\text{D}_{\text{VSMOW}} &= (6.13 \pm 0.31) \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} - (5.46 \pm 6.85)\end{aligned}$$

Todas estas rectas difieren de la línea mundial de aguas meteóricas, excepto la de Montseny, que es muy similar. Las distribuciones tienen un coeficiente angular muy inferior a 8 y una ordenada en el origen también muy inferior a 10. Madrid y Vilareal incluso la tienen negativa. En la bibliografía se encuentran más rectas de aguas de la península, pues en muchos trabajos de hidrogeología a la vez que se realiza la determinación de isótopos también se calcula la recta correspondiente, frecuentemente con escaso número de puntos experimentales y con una gran incertidumbre. En nuestra gráfica, por ejemplo, el ajuste de la recta conjunta correspondería a una pendiente un poco mayor y una ordenada en el origen algo más positiva. También debe considerarse el hecho de que la mayoría de los autores, como sería nuestro caso, hacen los cálculos con análisis procedentes de aguas subterráneas o superficiales, raras veces sobre las verdaderas lluvias, lo que, dependiendo de las regiones, incorpora cierto grado de incertidumbre.

Así pues, la falta de un número considerable de puntos para cada área y la heterogeneidad de las regiones estudiadas nos hace desistir de intentar extraer las rectas características de cada una de las regiones. Para nuestros fines concretos, esta caracterización de las tendencias isotópicas regionales es poco relevante y además nuestros resultados para cada región se encuentran en rangos de variación muy estrechos, no apreciándose valores claramente anómalos respecto a la línea mundial más que en el agua de Cofrentes.

Algo similar ocurre con la determinación de los gradientes isotópicos de altitud, que sirven para calcular las zonas de recarga de las aguas subterráneas. También en este caso los gradientes son característicos de cada región, y para su obtención hemos revisado la bibliografía existente y recopilado los valores de la Península Ibérica, que se

recogen en la tabla 4.1. En la misma se aprecia la Península tiene un valor medio de descenso de 0.25 unidades $\delta^{18}\text{O}$ ‰ por cada 100 m de altitud, pero con ciertas variaciones regionales.

| Gradiente deducido $\delta^{18}\text{O}$ ‰/100 m | Área de estudio | Características del muestreo | Referencia bibliográfica |
|--|------------------------------------|---|--------------------------------------|
| - 0,15 | Macizo de San Martín (Pirineo) | Precipitación, 8 muestras en tres puntos | López Martínez <i>et al.</i> (1984) |
| - 0,21 | País Vasco | Mediana entre 359 pares de valores de precipitación | Iribar y Antigüedad (1996) |
| - 0,23 | Sierra de Guadarrama (Madrid) | 8 muestras de manantiales en hard rocks | Herráez (1983) |
| - 0,25 | Península Ibérica en general | ¿Estaciones de la O.I.E.A.? | Plata (1994b, p.94) |
| - 0,27 | Macizo de la Garrotxa (Gerona) | Precipitación, 25 muestras en 3 puntos | Sanz <i>et al.</i> (1982) |
| - 0,28 | Cuenca de Chaves, N de Portugal | 27 muestras en 13 pozos y manantiales | Aires-Barros <i>et al.</i> (1995) |
| - 0,28 | Sierras de Gador y Lújar (Almería) | Correlación entre 7 manantiales y la altitud de su área de recarga | Benavente <i>et al.</i> (1990) |
| - 0,28 | Sierras de Cazorla y Segura | Correlación entre 62 manantiales y la altitud de su área de recarga | Cruz-San Julián <i>et al.</i> (1990) |
| - 0,31 | Sierras Blanca y Mijas (Málaga) | Precipitación, 25 muestras en 5 puntos | Andreo (1997) |

Tabla 4.1.- Recopilación de valores de gradientes de O^{18} en función de la altitud para distintas zonas de la península Ibérica.

Por lo que respecta a nuestras aguas carbónicas, la similitud de resultados obtenidos sobre las aguas de cada región proporciona poco interés a la posibilidad de diferenciar zonas de recarga a partir de su composición isotópica. No obstante, cabe comentar someramente varios casos concretos:

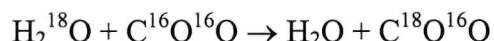
- Lanjarón, que tiene un $\delta^{18}\text{O}$ ‰ unas 2.5 unidades más negativo que el que le correspondería por latitud, indica aguas infiltradas a una altitud de unos 1000 metros por encima de las aguas de la región.
- San Hilario Sacalm, que presenta un $\delta^{18}\text{O}$ ‰ unas 0,5 unidades más negativo que alguna de las aguas carbónicas próximas como Amer o San Gregorio, seguramente se recarga en una zona situada a unos 400 m por encima de estas.

- Dentro de las aguas carbónicas del NW de la Península Ibérica hay una diferencia de unas 2 unidades en $\delta^{18}\text{O}$; seguramente se deben más al cambio brusco de climatología entre ambas áreas que al efecto isotópico provocado por una diferencia de altitud en el área de recarga. Si considerásemos las diferencias isotópicas provocadas exclusivamente por efecto de la altitud, sus áreas de recarga se situarían a unos 1.000 m. de diferencia, lo que es imposible dado que las diferencias de altitud entre interfluvios y zonas de valle donde afloran las aguas carbónicas no superan los 500 m.

4.3.2 Variaciones acusadas de la línea de aguas mundiales: Hervideros de Cofrentes

Una vez comprobado que las composiciones isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ y δD de las aguas carbónicas evidencian un origen meteórico común al resto de las aguas subterráneas, es momento de comentar la única anomalía importante de la gráfica 4.1, seguramente el más interesante de todos estos resultados de hidrógeno y oxígeno. Se trata del desplazamiento del punto correspondiente a los Hervideros de Cofrentes (Valencia). La anomalía es puntual con respecto a la línea mundial de aguas meteóricas, lo que pudiera inducir a restarle importancia o suponer la posibilidad de un error analítico, sin embargo los análisis correspondientes se repitieron y una vez contrastados con datos previos de Cofrentes, (IGME, 1980) confirman la existencia de una marcada anomalía en el $\delta^{18}\text{O}$. El agua presenta un empobrecimiento en ^{18}O de alrededor de 5 unidades ‰ respecto a la línea de aguas meteóricas.

Este fenómeno ya se ha citado en varias aguas carbónicas del mundo, pero en la bibliografía no se ha encontrado ningún caso con un desplazamiento tan acusado. Cerón (1995) evidencia este ligero desplazamiento en el Alto Guadalestín (como se aprecia en la propia figura 4.1), lo compara con aguas de Toscana muy ricas en CO_2 y lo explica, basándose en otros autores, como un cambio provocado por los altos contenidos de CO_2 en el sistema que, por intercambio de oxígeno con en CO_2 , son capaces de originar el empobrecimiento del agua en ^{18}O . La reacción que plantean es la siguiente:



Clark y Fritz (1997) señalan que el proceso de intercambio es raramente observado en la naturaleza debido al corto período de tiempo en el cual se alcanza el equilibrio entre el CO_2 y el H_2O y a las altas relaciones de $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ requeridas para producir este desplazamiento hacia valores más negativos. En algunos diagramas ilustrativos acerca de los procesos que son capaces de modificar las relaciones $\delta^{18}\text{O}$ - δD como el de Albu et al. (1997), ya aparece marcada la flecha a la izquierda del $\delta^{18}\text{O}$, indicando el intercambio de CO_2 con el agua a bajas temperaturas.

Cartwright et al. (2002) observan el mismo desplazamiento, en torno a 1 ó 2 unidades $\delta^{18}\text{O}$, en aguas australianas ricas en CO_2 ; la explicación que dan es la exsolución del CO_2 del agua al aproximarse a la superficie. Estos autores incluso señalan que si se conoce el $\delta^{18}\text{O}$ inicial del agua, y mediante el factor de fraccionamiento, podría llegar a calcularse el volumen de gas emitido en función del desplazamiento isotópico encontrado, haciendo un simple balance de masas.

Hay que subrayar que este fenómeno no se observa en las aguas bicarbonatadas producidas simplemente por disolución de carbonatos, como por ejemplo en acuíferos kársticos. En este caso, las relaciones isotópicas del oxígeno son un fiel reflejo de las aguas meteóricas regionales, y no se detecta intercambio apreciable entre el oxígeno contenido en los iones carbonato o bicarbonato y el oxígeno del agua.

En nuestra opinión las explicaciones expuestas adolecen de los problemas que se expresan a continuación:

1.- Efectivamente, la reacción de intercambio entre el oxígeno del CO_2 y el H_2O se produce y es utilizada por casi todos los laboratorios de isótopos estables en la determinación analítica del $\delta^{18}\text{O}$ en las aguas. Sin embargo, las relaciones de masa requeridas para que el CO_2 influya significativamente en el descenso del $\delta^{18}\text{O}$ del agua es demasiado alta. Para que el agua de los Hervideros de Cofrentes cambie su $\delta^{18}\text{O}$ en cinco unidades sería precisa la participación de un número de moléculas de CO_2 prácticamente en el mismo orden que el del propio agua al cual está modificando. Esta cantidad supondría, en término de masas, aproximadamente 44 g de CO_2 para 18 g de agua. En volumen la relación sería aún más desproporcionada, en torno a 22.400:18 a presión atmosférica, algo que no se corresponde con ningún agua carbónica conocida, que no suele sobrepasar los 5 g/l de gas, en relaciones de volumen 3:1 a 1 ó 2 bar de presión.

En el laboratorio de isótopos se ha comprobado experimentalmente los cambios isotópicos producidos por una relación muy alta de $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$. Como se ha dicho, el método analítico que se emplea sistemáticamente para el análisis del $\delta^{18}\text{O}$ se basa en el equilibrio de "Epstein-Mayeda" (1953) por el cual un CO_2 gas equilibrado isotópicamente con agua, durante unas 3 horas, a 20 o 25 °C, termina adquiriendo una composición isotópica que es función lineal e indicadora, de la propia composición isotópica en ^{18}O del agua. El argumento planteado para explicar el fenómeno del empobrecimiento se basa en que, lógicamente, el CO_2 es capaz, a su vez, de modificar significativamente la composición del ^{18}O del agua.

Personalmente hemos realizado experimentos de laboratorio que indican que este último cambio es ínfimo. El experimento, muy simple, consistió en someter a dos muestras de 3 ml de agua a un total 40 inyecciones sucesivas de unos 5 ml de gas cada una; se mantuvieron los dos viales de agua sin retirarlos del sistema de análisis durante 40 procesos analíticos, es decir sufrieron 40 procesos sucesivos de inyección de CO_2 , "equilibración" y vaciado. Los resultados mostraban que solamente después de unos 10 análisis comenzó a detectarse un ligerísimo cambio en los valores isotópicos del agua, y tras las 40 inyecciones este cambio en ninguna de las dos muestras llegó a una unidad $\delta^{18}\text{O}$, siendo algo mayor el cambio producido en el agua isotópicamente más diferente al CO_2 . Esto comporta que las relaciones volumétricas de $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ de 50:1, a temperaturas de 25 °C, no son capaces de variar significativamente el $\delta^{18}\text{O}$ del agua, y de lejos 5 unidades por mil.

2.- La diferencia entre los $\delta^{18}\text{O}$ de los dos componentes implicados pues, tiene que marcar el grado de influencia mutua en el intercambio isotópico. En publicaciones dedicadas a la descripción geoquímica de materiales (Rollinson, 1993) se indica que el

CO₂ de origen mantélico o magmático, el que se asume en los casos citados, posee un $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ próximo a +40 ‰. Transformado este valor a la escala SMOW-SLAP, la más útil en hidrología, supone un $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ de aproximadamente +10 ‰. Así pues, aunque los factores de fraccionamiento involucrados en los procesos CO₂(g)-H₂O(l) son muy grandes, es ilógico que un CO₂ de origen profundo, con un $\delta^{18}\text{O}$ de +10, produzca un cambio isotópico en el agua circundante que reduzca el $\delta^{18}\text{O}$ del H₂O desde un valor negativo a otro valor todavía más negativo.

Greber (1994) encuentra un enriquecimiento de varias unidades ‰ en el $\delta^{18}\text{O}$ en paleoaguas ricas en CO₂ en un área tectónicamente activo de Turquía, y trata de explicarlo de dos maneras: a) mediante el modelo clásico de interacción agua-roca (pese a que son aguas frías), y b) mediante el intercambio de ^{18}O entre el CO₂ y el H₂O promovido por un largo período de contacto.

Chiodini et al. (2000) y Paonita et al. (2002) hacen un pormenorizado estudio de la influencia del dióxido de carbono de origen magmático sobre la composición isotópica de las aguas fumarólicas de varios sistemas volcánicos italianos. En este caso las desviaciones observadas, como en el caso de Greber (1994), se encuentran siempre hacia la derecha de la línea meteórica mundial, concretamente sobre una línea de mezcla que los autores sitúan entre los fluidos magmáticos, de valores positivos, y las aguas meteóricas. En el caso de las fumarolas, donde las relaciones gas-agua(vapor) pueden ser muy altas, efectivamente se producen cambios significativos en el $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ del agua, pero dirigidos hacia valores más positivos, lo que no coincide con los desplazamientos observados en Cofrentes y Alto Guadalestín.

Así pues, el fenómeno de empobrecimiento isotópico $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ detectado en las aguas carbónicas del Mediterráneo Sur, no se explica satisfactoriamente con las ideas expresadas en trabajos previos.

Pero aunque encontramos razones para refutar las explicaciones que actualmente prevalecen para justificar el fenómeno, no encontramos todavía ningún proceso que lo pueda explicar razonablemente.

4.3.3 Variación temporal del $\delta^{18}\text{O}$ y δD en las aguas de Cabreiroá

Las compañías de aguas minerales son obligadas por la ley a recoger y conservar durante varios años alguna muestra representativa de la producción diaria de agua envasada, con el objeto de poder recurrir a su comprobación en el caso de que se produzca cualquier contencioso de tipo sanitario. La mayoría de las marcas guardan muchas mas muestras de las estrictamente obligatorias.

Aguas de Cabreiroá, nos donó una parte representativa de su producción de aguas carbónicas correspondiente a los años 1995 y 1996, en forma de más de un centenar de botellas de vidrio. El objetivo era estudiar una posible variación de la composición isotópica de las aguas a través de tiempo. La idea de partida seguía la metodología utilizada por investigadores japoneses con la intención de encontrar cambios en los parámetros hidroquímicos que sirvieran como precursores de movimientos sísmicos.

Esta metodología había sido utilizada en Japón con éxito en el caso del terremoto de Kobe (Tsunogai y Wakita, 1995).

Los resultados del análisis isotópico $\delta^{18}\text{O}$ - δD de las aguas de Cabreiroá se indican en la Tabla 4.2. Éstos no muestran cambios significativos en la composición isotópica, las escasas variaciones observadas son achacables principalmente a la imprecisión de la propia técnica analítica. El hecho de que ni siquiera se observen variaciones estacionales, relacionadas con la recarga de las aguas meteóricas o con otras alteraciones del sistema, son indicativas de que el agua se ha homogeneizado mediante procesos de mezcla en profundidad. Al menos se trata de una confirmación más de que las aguas carbónicas de Cabreiroá son de circulación profunda, sin verse prácticamente afectadas por mezclas de aguas subterráneas someras de recarga estacional de carácter no carbónico.

| | $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ | $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ | ΔD | | $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ | $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ | ΔD |
|-------------------|--------------------------------------|---------------------------------|------------------|-------------------|--------------------------------------|---------------------------------|------------------|
| Año 1995 | | | | 07/11/1995 | -7,62 | -52,3 | -8,7 |
| 28/02/1995 | -7,62 | -53,1 | -7,9 | 21/11/1995 | -7,62 | -52,1 | -8,9 |
| 12/04/1995 | -7,67 | -50,9 | -10,5 | 05/12/1995 | -7,66 | -52,1 | -9,2 |
| 17/04/1995 | -7,52 | nd | | 19/12/1995 | -7,55 | -52,5 | -7,9 |
| 09/05/1995 | -7,48 | -50,2 | -9,6 | 20/12/1995 | -7,62 | -52,8 | -8,2 |
| 14/05/1995 | -7,55 | -50,9 | -9,5 | 21/12/1995 | -7,54 | -51,2 | -9,1 |
| 31/05/1995 | -7,55 | -51,0 | -9,4 | 23/12/1995 | -7,59 | -53,2 | -7,5 |
| 30/06/1995 | -7,52 | -50,6 | -9,6 | 27/12/1995 | -7,64 | -52,5 | -8,6 |
| 18/07/1995 | -7,59 | -52,7 | -8,0 | 30/12/1995 | -7,44 | -50,5 | -9,0 |
| 28/07/1995 | -7,61 | -52,2 | -8,7 | Año 1996 | | | |
| 02/08/1995 | -7,57 | -51,4 | -9,2 | 03/01/1996 | -7,68 | -53,1 | -8,3 |
| 18/08/1995 | -7,59 | -51,2 | -9,5 | 09/01/1996 | -7,67 | -53,4 | -8,0 |
| 23/08/1995 | -7,61 | -52,2 | -8,7 | 16/01/1996 | -7,66 | nd | |
| 25/08/1995 | -7,62 | -52,0 | -9,0 | 25/01/1996 | -7,67 | -53,3 | -8,1 |
| 01/09/1995 | -7,58 | -51,2 | -9,4 | 30/01/1996 | -7,71 | -52,7 | -9,0 |
| 08/09/1995 | -7,54 | -52,1 | -8,2 | 07/02/1996 | -7,74 | -54,2 | -7,7 |
| 14/09/1995 | -7,54 | -51,1 | -9,2 | 23/02/1996 | -7,78 | -53,5 | -8,7 |
| 24/09/1995 | -7,57 | -51,1 | -9,5 | 12/03/1996 | -7,80 | -53,1 | -9,3 |
| 28/09/1995 | -7,70 | nd | | 19/03/1996 | -7,82 | nd | |
| 01/10/1995 | -7,66 | -54,1 | -7,2 | 28/03/1996 | -7,69 | -53,5 | -8,0 |
| 10/10/1995 | -7,63 | -52,8 | -8,2 | 24/04/1996 | -7,75 | nd | |
| 26/10/1995 | -7,61 | -52,3 | -8,6 | 30/04/1996 | -7,69 | -53,9 | -7,6 |
| 28/10/1995 | -7,69 | -52,4 | -9,1 | | | | |

Error analítico 0,06 en la determinación de $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ y 0,8 en la de $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$

Tabla 4.1 – Resultado de los análisis isotópicos $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ - $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ en las aguas carbónicas de Cabreiroá durante un período de tiempo de un año.

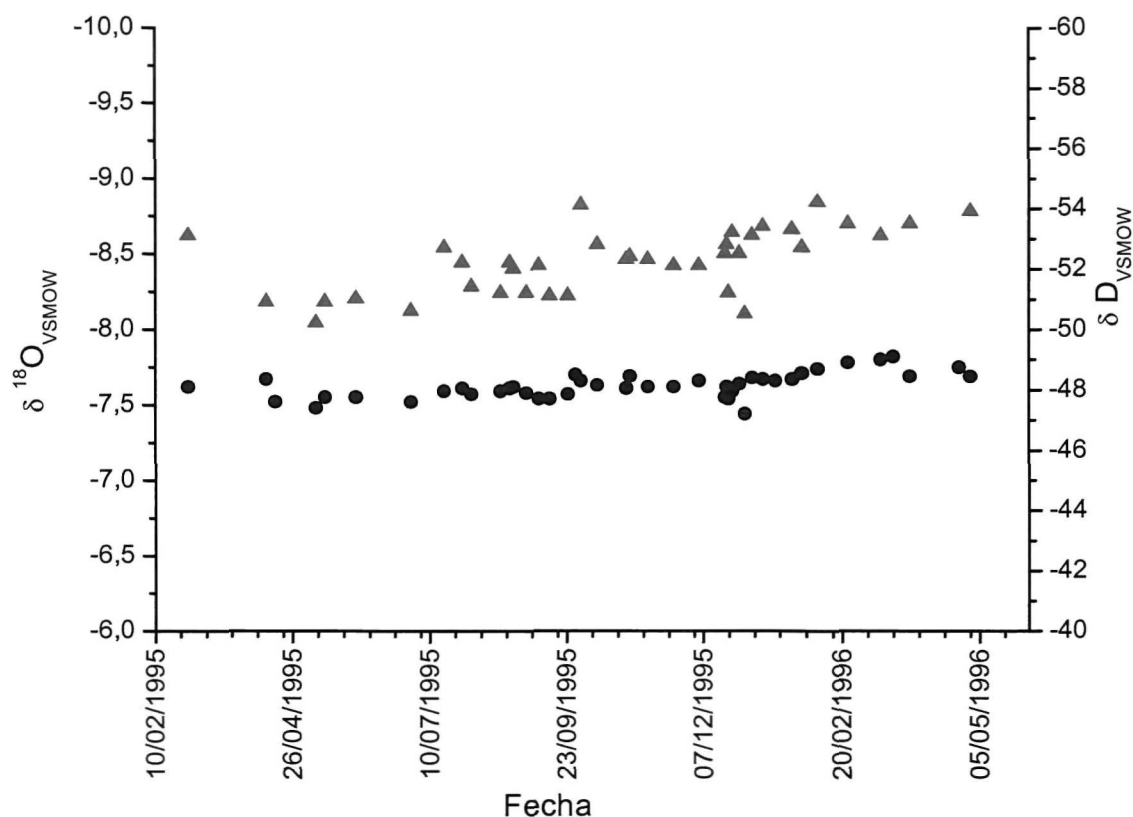


Figura 4.2 Evolución de la composición isotópica $\delta^{18}\text{O}$ (círculos) y δD (triángulos) de las aguas carbónicas de Cabreiroá durante un año.

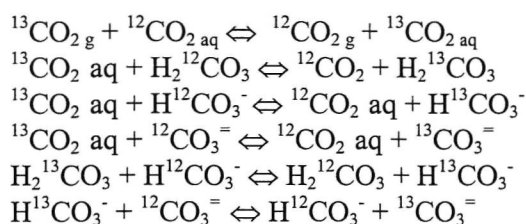
4.4 EL ^{13}C EN LAS AGUAS CARBÓNICAS NATURALES. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4.4.1 Introducción

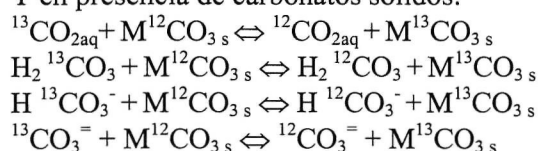
Los isótopos estables de carbono son el ^{12}C , con una abundancia natural del 98,9 %, y el ^{13}C , con un 1.1 %. El ^{14}C , que es radiactivo, se encuentra en una proporción del 10^{-10} % (Mook, 2000)

El carbono presenta en la naturaleza una amplia diversidad de caracteres químicos y toma parte en gran número de compuestos orgánicos e inorgánicos que se encuentran en diferentes estados de la materia, como sólidos, líquidos y gaseosos. El proceso biológico de la fotosíntesis es la reacción natural conocida que produce un mayor fraccionamiento isotópico al carbono. Toda esta riqueza de compuestos, tipos de enlaces y grandes fraccionamientos hacen del uso de los isótopos de carbono una herramienta muy útil para su estudio en el medio natural.

No obstante, el tratamiento de los resultados puede resultar complicado, pues además de la variabilidad natural que presenta el carbono, en el sistema carbónico de las aguas se producen numerosas reacciones químicas de intercambio isotópico, como las siguientes:



Y en presencia de carbonatos sólidos:



El análisis de la relación isotópica $\delta^{13}\text{C}$ en el carbono inorgánico disuelto (CID) realmente representa el balance isotópico del conjunto de todas las especies inorgánicas disueltas, es decir:

$$\{[\text{CO}_{2\text{aq}}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]\} {}^{13}\text{R}_{\text{CID}} = [\text{CO}_{2\text{aq}}] {}^{13}\text{R}_{\text{CO}_{2\text{aq}}} + [\text{H}_2\text{CO}_3] {}^{13}\text{R}_{\text{H}_2\text{CO}_3} + [\text{HCO}_3^-] {}^{13}\text{R}_{\text{HCO}_3^-} + [\text{CO}_3^{2-}] {}^{13}\text{R}_{\text{CO}_3^{2-}}$$

La composición isotópica $\delta^{13}\text{C}$ del CID en las aguas subterráneas es muy variable dependiendo de la contribución de las múltiples fuentes y sumideros que pueden tomar parte en el ciclo. Cada una de estas fuentes contribuye al $\delta^{13}\text{C}$ del CID con diferentes aportaciones y composiciones isotópicas. Realmente el $\delta^{13}\text{C}$ de cualquier agua subterránea refleja el balance de todos estos procesos de aporte. La Figura 4.3 da una idea esquemática de las principales fuentes naturales de carbono que contribuyen al CID de un agua subterránea, y más concretamente a un agua carbónica.

Tomando como inicio del esquema las precipitaciones, el agua de lluvia disuelve una pequeña cantidad de CO_2 de la atmósfera, que posee un $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ de aproximadamente -8 ‰. Durante la infiltración en la zona no saturada el agua disuelve también CO_2 procedente de la actividad biológica del suelo, concretamente de la descomposición microbiana de la materia orgánica y respiración de las raíces de las plantas. Este aporte es para muchas aguas subterráneas (no las carbónicas) su fuente principal de carbono. Este carbono biogénico es muy variable dependiendo de la vegetación predominante en el área de recarga. En climas templados las plantas corrientes son de tipo C-3, con ciclo fotosintético de Calvin y que presentan un $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ en torno a -27 ‰. Sin embargo en climas semi-áridos existen las plantas tipo C-4 (ciclo fotosintético Hatch-Slack) que poseen un $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ de aproximadamente -13 ‰. El predominio de uno u otro tipo de vegetación marca decisivamente la composición isotópica inicial del carbono disuelto.

Una vez infiltrado el agua, hay fundamentalmente dos posibilidades en su circulación a través del acuífero, dependiendo de la litología:

a.- Acuíferos formados por minerales exentos de carbono. Las reacciones químicas que suceden en el acuífero (hidrólisis de silicatos, procesos redox, intercambio iónico, etc)

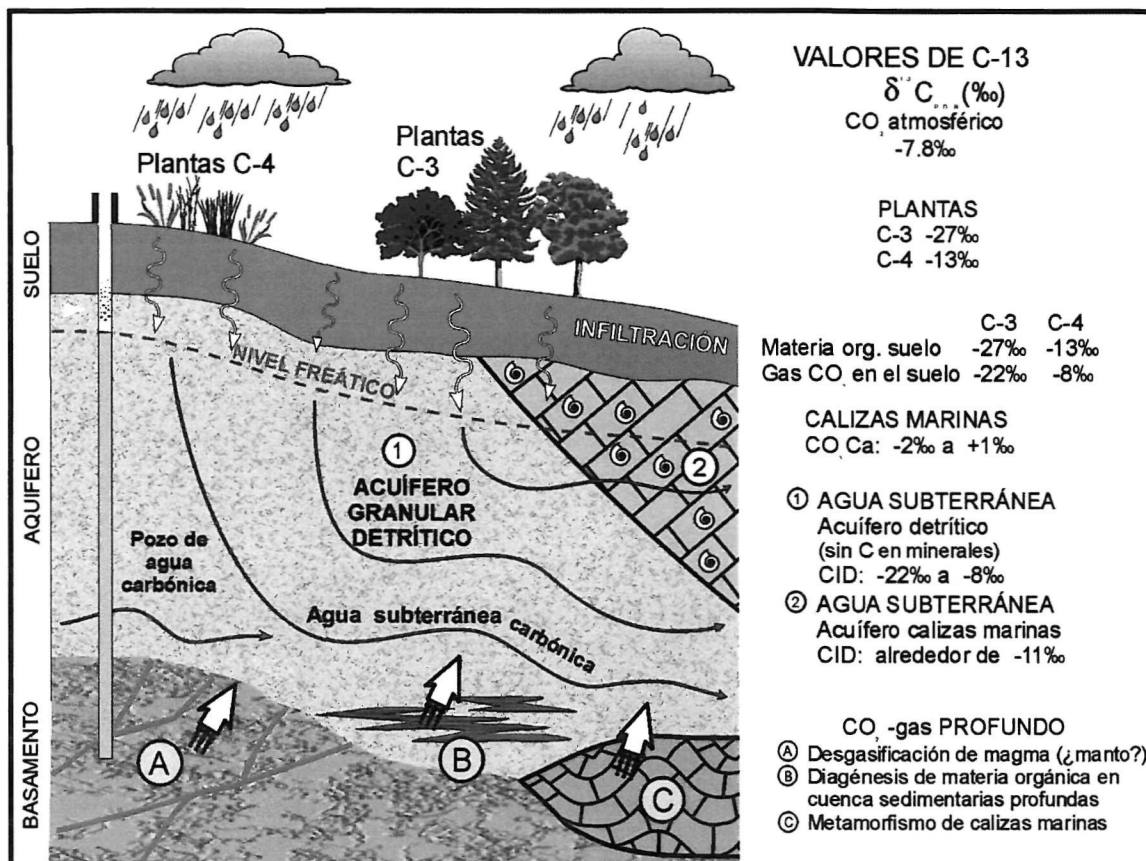
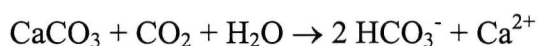


Figura 4.3 Esquema de la composición isotópica $\delta^{13}C_{\text{PDB}}$ de las principales vías de adquisición de carbono de las aguas subterráneas y de las aguas carbónicas.

no producen un cambio apreciable en las especies de C disueltas y por tanto tampoco en la composición isotópica del CID respecto a la composición adquirida durante la fase de infiltración.

b.- Acuíferos con presencia de calizas de origen marino. La disolución de las calizas en agua es un proceso que produce un notable fraccionamiento isotópico en el $\delta^{13}C_{\text{PDB}}$ pero las concentraciones obtenidas son insignificantes de no tomar parte el CO_2 en el ataque químico, según la reacción clásica



Como resultado se produce un CID cuyo $\delta^{13}C$ es justamente la media de las composiciones isotópicas del $\delta^{13}C_{\text{CO}_2}$ y del $\delta^{13}C_{\text{CaCO}_3}$ que toman parte en la reacción. La mayoría de los carbonatos marinos poseen un $\delta^{13}C_{\text{PDB}}$ de entre -2 y +1 ‰. En el caso más habitual, en el cual el CO_2 es de procedencia exógena ($\delta^{13}C_{\text{PDB}}$ en torno a -25 ‰

en climas templados), la composición isotópica final del CID se encontrará en torno a $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} -12$, que son los valores típicos que se encuentran en los acuíferos kársticos.

Para que se produzca la formación de las aguas carbónicas, el agua subterránea debe recibir, además de los aportes citados, algún aporte extraordinario de CO_2 que contribuya definitivamente a marcar su carácter carbónico. En principio, los procesos geoquímicos que podrían generar una gran cantidad de CO_2 profundo son los siguientes:

- a) Metamorfismo de carbonatos marinos. Este proceso produce un gas con $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{CO}_2)$ de idéntico valor que la roca original entre -2 y +1 ‰.
- b) Diagénesis de materia orgánica enterrada en cuencas sedimentarias profundas. Se produciría un gas con una firma isotópica muy negativa, en función de los valores de los materiales enterrados.
- c) Fluidos magmáticos derivados del manto o de cámaras magmáticas en corteza. En ellos el gas predominante es el CO_2 con unos valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{CO}_2)$ comprendidos entre -4.7 y -8 ‰ (Barnes et al., 1978), algo más negativos que el CO_2 procedente del termometamorfismo de calizas marinas.

4.4.2 El ^{13}C en las aguas carbónicas de la Península Ibérica

La Tabla 4.2 muestra los resultados obtenidos del análisis del $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{CID})$ en las aguas carbónicas muestreadas de la Península Ibérica. El fraccionamiento isotópico que se produce en el proceso de disolución del CO_2 en agua produce un enriquecimiento del $\delta^{13}\text{C}$ de 10 unidades por mil, valor algo variable con la temperatura. Como en el procedimiento de muestreo se provocó la precipitación de todo el CID, es normal que se encuentren diferencias de $\delta^{13}\text{C}$ entre el análisis del CO_2 y el CID de entre 4 y 8 unidades aproximadamente (Cartwright et al., 2002), puesto que parte del CID que se encontraba como gas se ha disuelto y precipitado como carbonato. Así pues, a los resultados $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ obtenidos debería restárseles aproximadamente esta cantidad para poder compararlos con los valores isotópicos del CO_2 libre.

Estos resultados indican que la fuente principal de carbono en las aguas ricas en CO_2 de la península Ibérica no procede de la disolución de calizas ni de degradación de materia orgánica, que presentarían valores mucho más negativos. Los valores isotópicos del ^{13}C de los esquistos grafitosos del área de Chaves, -26,9 y -27,2 ‰ (Marques et al., 2000), descartan también una posible procedencia de estas rocas presentes en el NW peninsular y en Gerona. Todos los indicios parecen señalar que el mayor aporte de CO_2 debe ser profundo, magmático o procedente de metamorfismo de calizas.

La distinción entre uno y otro se apoya en el análisis del marco geológico e hidrogeológico de los puntos de aguas carbónicas, que se expuso en el Capítulo 2, así como en los resultados obtenidos de los análisis isotópicos de helio en varias de las aguas carbónicas más significativas (Apartado 4.7). Con el apoyo de estas dos fuentes de información se tiende a pensar que el CO_2 de las aguas carbónicas peninsulares tiene de un origen predominantemente profundo magmático, no de termometamorfismo de calizas.

| Manantial o pozo | Localización | $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (CID) |
|-------------------------|---------------------------|--|
| GALICIA | | |
| Fuente Gándara | Mondaríz | -2,0 |
| Fuente del Val | Mondaríz | -4,0 |
| Villaza, manantial | Villaza, Verín | -0,2 |
| Cabreiroá, pozo | Cabreiroá, Verín | -4,0 |
| Fontenova, manantial | Verín | -0,9 |
| NORTE DE PORTUGAL | | |
| Fuente principal | Melgaco | -1,2 |
| Manantial | Sandím | -1,2 |
| Sondeo Romanas | Pedras Salgadas | +2,6 |
| Caldas de Chaves | Chaves | -1,8 |
| Fte. Salus, pozo | Vidago | -3,2 |
| Manantial | Bem Saude | -0,5 |
| AC-18, pozo | Vidago | -1,0 * |
| ACP1, pozo | Vilarelho da Raia | -6,0 * |
| Fuente | Vilarelho da Raia | -4,3 |
| GERONA, CATALUÑA | | |
| Vilajuiga | Vilajuiga | -13,8 |
| San Narciso, Fuente | Caldas de Malavella | -4,0 |
| La Mina Fuente | Caldas de Malavella | -4,0 |
| Bell-Lloc, manantial | Santa Cristina de Aro | -3,7 |
| Penedes, manantial | Santa Cristina de Aro | -4,5 |
| La Pólvara, pozo | Gerona Capital | -0,6 |
| San Gregorio, manantial | San Gregorio | -3,3 |
| Corominas, manantial | San Gregorio | -2,9 |
| Amer, manantial | Amer | -2,0 |
| Fuente Picante | San Hilario Sacalm | -4,8 |
| Gerona-2, Sondeo | Ampurdán | -3,2 |
| CAMPOS DE CALATRAVA | | |
| Piedrabuena, Fte. Agria | Piedrabuena | -7,8 |
| Colodrilla, manantial | Los Pozuelos de Calatrava | -9,2 |
| Fuentillejo, manantial | Los Pozuelos de Calatrava | -0,7 |
| Villar, manantial | Villar del Pozo | -3,6 |
| Puertollano, Fte. Agria | Puertollano | -5,6 |
| El Chorrillo, manantial | Pozuelo de Calatrava | -2,2 |
| Piedra de Hierro | Pozuelo de Calatrava | 0,3 |

| Manantial o pozo | Localización | $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{ (CID)}$ |
|-----------------------------|------------------------|--|
| Las Tiñosas, manantial | Solana del Pino | -3,6 |
| Granátula, manantial | Granátula de Calatrava | -4,9 |
| Chorro de Granátula, man. | Granátula de Calatrava | -2,7 |
| COFRENTES (VALENCIA) | | |
| Cofrentes, Hervideros | Cofrentes | -0,58 |

* Datos de Marques et al. (2001)

Tabla 4.2 Análisis isotópico $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{ (CID)}$ de aguas carbónicas naturales de manantiales y pozos de la Península Ibérica.

Varas muestras tienen valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{ (CID)}$ algo más negativos que las demás. Estas son Piedrabuena (-7.8), El Chorrillo (-9.2) y Vilajuiga (-13.8). Dichos valores pueden indicar una mezcla de carbono endógeno con otro de procedencia biogénica caracterizada por tener valores más negativos en torno a -27 ‰. Los entornos de los manantiales de Piedrabuena y El Chorrillo son a simple vista particularmente ricos en materia vegetal y en el caso de Piedrabuena hay mucha en descomposición. El resultado más negativo de todas las aguas carbónicas ibéricas está en el Balneario de Vilajuiga, con -13,8 ‰. Como una posibilidad muy especulativa cabe proponer un proceso de mezcla entre CO_2 gas de origen profundo y otro asociado al CO_2 procedente de diagénesis de materia orgánica; al menos cabe en lo posible la existencia en la vecina comarca del Ampurdán, de trampas petrolíferas con CO_2 atrapado que pudiera migrar hacia las aguas de Vilajuiga. Xu et al., (1997) proponen este proceso en un caso similar donde al CO_2 de origen mantélico de las aguas carbónicas se le incorpora CO_2 procedente de materia orgánica enterrada.

En la fuente carbónica donde más trabajo se llevó a cabo fue en Cabreiroá (Verín). Se pudo disponer de un registro consecutivo de muestras durante un trimestre de 1996 a partir de tomas periódicas de gases por parte del personal de la compañía. La falta de patrones isotópicos en el laboratorio adecuados para el análisis de gases hizo imposible la normalización precisa de los valores obtenidos (por ello no se indica el subíndice PDB), pese a que la precisión analítica fue muy buena. Los resultados obtenidos en la Tabla 4.3 se representan en la Figura 4.4. De su interpretación se puede concluir que durante el trimestre en que se analizó el $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{ (CO}_2\text{)}$ no se apreció ningún cambio significativo en su composición isotópica, siendo las pequeñas diferencias observables achacables a la incertidumbre de medida instrumental.

| Toma de muestra | $\delta^{13}\text{C}$ (CO_2) | Toma de muestra | $\delta^{13}\text{C}$ (CO_2) |
|-----------------|---|-----------------|---|
| 17/07/1996 | -8,19 | 30/08/1996 | -8,11 |
| 22/07/1996 | -8,08 | 02/09/1996 | -8,16 |
| 24/07/1996 | -7,92 | 06/09/1996 | -8,14 |
| 26/07/1996 | -8,01 | 09/09/1996 | -8,18 |
| 29/07/1996 | -8,15 | 11/09/1996 | -8,24 |
| 31/07/1996 | -8,19 | 13/09/1996 | -8,28 |
| 05/08/1996 | -8,10 | 16/09/1996 | -8,12 |
| 07/08/1996 | -8,11 | 18/09/1996 | -8,26 |
| 12/08/1996 | -8,24 | 20/09/1996 | -8,19 |
| 14/08/1996 | -8,14 | 23/09/1996 | -8,29 |
| 16/08/1996 | -8,19 | 25/09/1996 | -8,29 |
| 19/08/1996 | -8,20 | 27/09/1996 | -8,41 |
| 21/08/1996 | -8,14 | 02/10/1996 | -8,24 |
| 23/08/1996 | -8,04 | 04/10/1996 | -8,35 |
| 26/08/1996 | -8,12 | 07/10/1996 | -8,24 |
| 28/08/1996 | -8,19 | 09/10/1996 | -8,30 |

Tabla 4.3 Composición isotópica $\delta^{13}\text{C}$ en el gas emitido por la fuente carbónica de Cabreiroá (Orense) medido a lo largo de un trimestre.

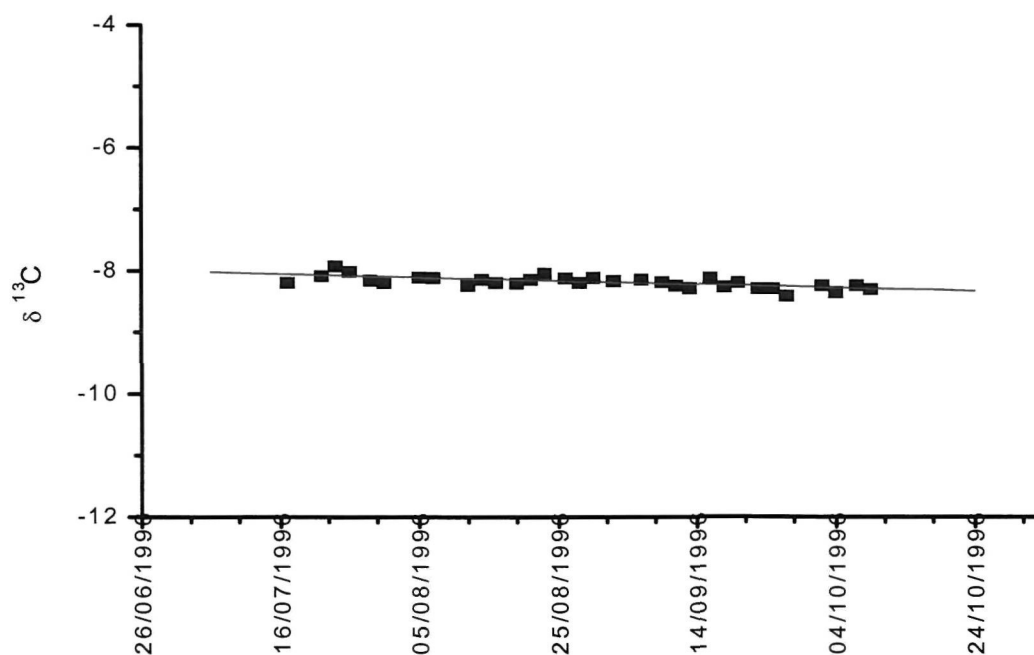


Figura 4.4 Evolución de la composición $\delta^{13}\text{C}$ en el CO_2 gas emitido por la fuente carbónica de Cabreiroá registrada durante un trimestre.

4.4.3 Utilización de ^{13}C en el control de calidad de las aguas carbónicas naturales

Las aguas carbónicas son importantes en el sector de la industria de las aguas envasadas, sobre todo en países europeos como Alemania, Italia y Francia.

El hecho de que el CO_2 del agua carbónica sea el original, el natural que sale junto al agua, o que por el contrario el gas provenga de un origen industrial, no tiene ninguna trascendencia desde el punto de vista higiénico-sanitario, pues en ambos casos se trata del mismo compuesto químico y por tanto presenta las mismas propiedades. Sin embargo, no es de extrañar que algunos consumidores busquen en el agua carbónica un producto natural, originado en las profundidades de la tierra, y que ésta les infunda una cierta sensación de pureza y “vitalidad”. No en vano, frecuentemente las campañas publicitarias de las marcas inciden en estos aspectos. Para dejar las diferentes alternativas claras, la legislación de la Unión Europea obliga a que el origen del CO_2 se especifique en la etiqueta comercial de acuerdo con la directiva 80/777 cuyo contenido sobre etiquetado de aguas carbónicas ya se reprodujo en el apartado 1.1.3.

Una situación análoga se produce en los vinos espumosos producidos en la Unión Europea, donde una estricta legislación prohíbe cualquier adición de CO_2 de origen exógeno. En el caso de los vinos espumosos se exige que el CO_2 provenga de la fermentación del propio vino; actualmente se están realizando trabajos de caracterización isotópica del dióxido de carbono característico de cada región vitivinícola para implementar normativas contra el fraude.

Volviendo al caso de las aguas carbónicas, Hillaire-Marcel en 1986 citó la posible utilización del $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ en la autenticación de las aguas carbónicas indicando simplemente tres valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ de aguas envasadas. Tras efectuar una exhaustiva búsqueda de cualquier clase de trabajo o referencia posterior que utilice esta metodología, el resultado ha sido totalmente negativo. Esta circunstancia nos animó a realizar un estudio acerca de esta aplicación isotópica del carbono a las aguas carbónicas envasadas.

Las razones por la que algunas compañías envasadoras pudieran optar por añadir CO_2 de origen industrial a sus aguas, y no indicarlo explícitamente en la etiqueta, se pueden resumir en dos:

- 1.- La producción de agua carbónica es insuficiente para responder a la creciente demanda y las empresas buscan alternativas. Muchas de las marcas ya tienen renombre en el mercado y es más sencillo para ellas comercializar el nuevo producto manteniendo el nombre del producto clásico. En la bibliografía se encuentran varios ejemplos de compañías que buscan, mediante nuevos sondeos, recursos hídricos para poder incrementar su producción. Pero seguramente muchas de las aguas que se ponen en nueva explotación no tienen ya las mismas características hidroquímicas (ni carbónicas) que las aguas primigenias, las envasadas inicialmente. Las marcas podrían tratar de ocultar esta circunstancia empleando las mismas etiquetas que en las aguas originales y no informando de la adición de CO_2 de origen industrial o exógeno.

2.- El agua carbónica natural puede presentar contenidos naturales de compuestos gaseosos tóxicos o indeseables y/o limitados por la ley. Este es el caso de las trazas naturales de hidrocarburos que a veces acompañan al CO₂. Las empresas envasadoras, para evitar problemas legales, separan todos los gases del agua en la planta, lo purifican industrialmente y luego se lo reinyectan para recomponer su composición carbónica natural. Pero este proceso podría simplificarse y abarataarse en algunos casos si, en vez de reutilizar el original, se emplea directamente un CO₂ industrial de pureza controlada. Algunas marcas indican esta sustitución en la etiqueta (“agua carbónica natural con CO₂ añadido”, o “agua carbónica natural preparada con el CO₂ original de la fuente”), pero otras marcas optan por no indicarlo aunque estén obligadas a ello. Estas prácticas probablemente se intensificaron a raíz de los problemas sufridos por la famosa marca Perrier en el año 1989. Esta marca exporta una gran parte de su producción a EE.UU. De forma accidental las autoridades sanitarias de Carolina del Norte detectaron niveles de benceno en botellas de Perrier. Parece ser que los filtros de carbono encargados de purificar el CO₂ se saturaron y no se cambiaron a tiempo, con lo que salieron algunas partidas de agua con benceno. La administración norteamericana obligó a Perrier a una retirada masiva de su producto en el mercado, así como a retirar de la etiqueta la frase *naturally sparkling* al conocerse que realmente la compañía gasifica artificialmente el agua mediante la inyección de CO₂ extraído de una mofeta próxima al acuífero que aporta el agua de envasado.

El método de autenticación se fundamenta en la posibilidad de discriminar los orígenes del CO₂ del agua envasada a partir de su relación isotópica $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$. Según se ha discutido en el apartado previo, las aguas carbónicas naturales presentan valores de $\delta^{13}\text{C}$ mucho menos negativos que el CO₂ procedente de la materia orgánica. En la mayoría de los casos, el CO₂ de origen industrial procede de materia orgánica, con lo que puede reconocerse su adición al agua envasada. Aunque el agua presente de modo natural contenidos relativamente altos de bicarbonatos o carbonatos procedentes mayoritariamente de la disolución de calizas, del orden de varios cientos de mg/l, la adición de varios g/l de CO₂ de origen industrial puede ser perfectamente detectada. El método muestra su validez tanto mediante el análisis isotópico del CO₂ del agua como de la del carbono inorgánico disuelto (DIC).

En el apartado anterior ya se ha demostrado que los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ en las aguas carbónicas ibéricas oscilan entre +2,6 (Pedras Salgadas) y -7,8 ‰, con la excepción puntual de Vilajuiga. En la recopilación de datos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ de aguas carbónicas a nivel mundial (Tabla 4.4) ningún agua presenta valores más negativos que -10 ‰.

El CO₂ industrial, del que se surtirían las plantas embotelladoras para sintetizar las aguas carbónicas, tiene muchas aplicaciones además de la de fabricar bebidas gaseosas. Su consumo total en los países desarrollados (EE.UU., Europa Occidental y Japón) se calcula en $10,6 \times 10^6$ Tm/año (Suresh y Ishikawa, 2003). Este dióxido de carbono puede manufacturarse mediante diferentes procesos y a partir de diversas fuentes, con unas relaciones isotópicas características:

- 1) Mediante quemadores autónomos de gasolina o gas-oil (raramente gas natural o carbón) que las propias plantas embotelladoras poseen en sus instalaciones. Es bastante frecuente y se controla bastante bien la pureza del gas. La fuente de CO₂ es

- petrolífera, con lo que los valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ son muy negativos, desde -25 hasta aproximadamente -40 ‰.
- 2) A partir de la industria del amoníaco. En el proceso el H_2 se extrae mediante oxidación de hidrocarburos (gas natural, petróleo ligero o nafta) por lo que el $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ es muy negativo, con valores inferiores a -25 ‰. Esta es la mayor fuente industrial de CO_2 (Greenwood y Earnshaw, 1997).
 - 3) Como subproducto de la combustión de hidrocarburos o carbones en grandes plantas industriales que valorizan este residuo y disminuyen las emisiones de gases de efecto invernadero. El CO_2 procede de combustibles fósiles por lo que el $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ de nuevo es muy negativo, menor que -25 ‰.
 - 4) Desde plantas productoras de bioalcohol a partir de la fermentación de azúcares. Cuando la materia vegetal fermentada procede de una planta tipo C-3 se produce CO_2 con valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ en torno a -27 ‰ y cuando la planta es tipo C-4, caso frecuente en EE.UU. donde se emplea mucho el maíz, el $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ del dióxido de carbono obtenido se encuentra en torno a -13 ‰. Estos valores todavía son distinguible del carbono natural de las aguas carbónicas.
 - 5) Extraído de yacimientos geológicos ricos en CO_2 . Esta fuente de gas fue especialmente importante en EE.UU. hace varias décadas (p. ej. en Salton Sea). También en España se cubrieron las necesidades de gas CO_2 a través de su extracción desde las aguas carbónicas del entorno de Gerona, principalmente durante la primera mitad del siglo XX. La principal producción se obtenía desde la Fuente de la Pólvora, que suministraba 2 Tm/día de CO_2 . El CO_2 producido de este modo tendría valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ similares a las de las aguas carbónicas, por lo que en este caso un análisis de $\delta^{13}\text{C}$ no serviría para detectar la adición de gas en las botellas de agua.
 - 6) Obtención mediante acidificación de calizas. Esta fuente de CO_2 también sería isotópicamente casi indistinguible del CO_2 natural de las aguas carbónicas. Existen algunas referencias de plantas industriales donde residuos orgánicos y lodos ácidos son neutralizados mediante adición de carbonatos, pero parece difícil de comercializar un CO_2 procedente del tratamiento de residuos de depuradoras.

Así pues, parece que las únicas limitaciones al método lo constituyen las dos últimas fuentes industriales, que en todo caso son fuentes minoritarias. Hillaire-Marcel (1986), proponía también la utilización del ^{14}C en la autenticación que se está tratando. Pero las limitaciones del método serían mucho mayores que con el método expuesto, dado que solamente podría distinguirse entre CO_2 procedente de procesos que emplean carbono “vivo”, con actividad de ^{14}C , y el CO_2 de las aguas carbónicas naturales, cuyo CO_2 de origen endógeno no presentaría ninguna actividad. Cualquier CO_2 añadido que tuviese una procedencia fósil, es decir, procedente de cualquier proceso industrial que emplee como fuente hidrocarburos o carbón, sería indistinguible del CO_2 natural del agua. Y como ya se ha indicado, la fuente más común para la obtención de dióxido de carbono industrial son los hidrocarburos, por lo que este método estaría muy limitado.

| Localización | $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{CO}_2)$ | $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{CID})$ | Referencia |
|---|---|--|---------------------------|
| Macizo Central y Alpes occidentales, Francia. | -8 a -4 | | Blavoux et al. (1982) |
| Azerbaijón | -8 a -0.9 | | Blavoux et al. (1982) |
| Scuol-Tarasp, Lower Engadine, Alpes Suizos | Aprox. -4 | | Wexteen et al. (1988) |
| Kuzuluk/Adapazari, Turquía | | 2.42 a 6.69 | Greber (1994) |
| Guangdong, SE China | -8.4 a -6.8 | | Xu et al. (1997) |
| Kyselka (cerca Karlovy Vary), Rep. Checa | Aprox. -3 | Aprox -7.5 | Möller et al. (1998) |
| Jungwon Area, Corea del Sur | -7.6 a -4.5 | -5.9 a 0.3 | Koh et al. (1999) |
| Islas Azores, Portugal, | -5.5 a -3 | | Cruz et al. (1999) |
| Saratoga Springs, EE.UU. | | -7.9 a -3.1 | Lesniak y Siegel (2000) |
| Isla de Ischia, Sur de Italia | -5 a 0 | | Inguaggiato et al. (2000) |
| Apeninos, Norte de Italia | -10.3 a -0.26 | | Minissale et al. (2000) |
| Rapolano y Roma, Italia Central | -7.95 a -1.94 | | Minissale et al. (2002) |
| Sprudel, Bad Elster Area, Alemania | -4.3 a -5.0 | | Weinlich et al.(1999) |
| Eisenquelle, Bad Brambach, Alemania | -4.3 | | Weise et al. (2001) |
| Eastern Carpathians, Rumanía | -4.7 a -2.2 | | Vaselli et al. (2002) |
| Koros Area, Pannonian Basin, Hungría | | -4.2 a -2.1 | Varsányi et al (2002) |
| Daylesford, Victoria, Australia | -7 a -10.6 | -5.9 a -0.1 | Cartwright et al (2002) |

Tabla 4.4 Composición isotópica $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ de algunas aguas carbónicas naturales de diferentes países.

Para confirmar la validez de los análisis del $\delta^{13}\text{C}$ en la detección de un gas CO_2 inyectado en aguas envasadas, se han analizado una serie de aguas carbónicas comerciales cuyos resultados se recogen en la Tabla 4.5. La representación gráfica de los puntos se refleja en la Figura 4.5.

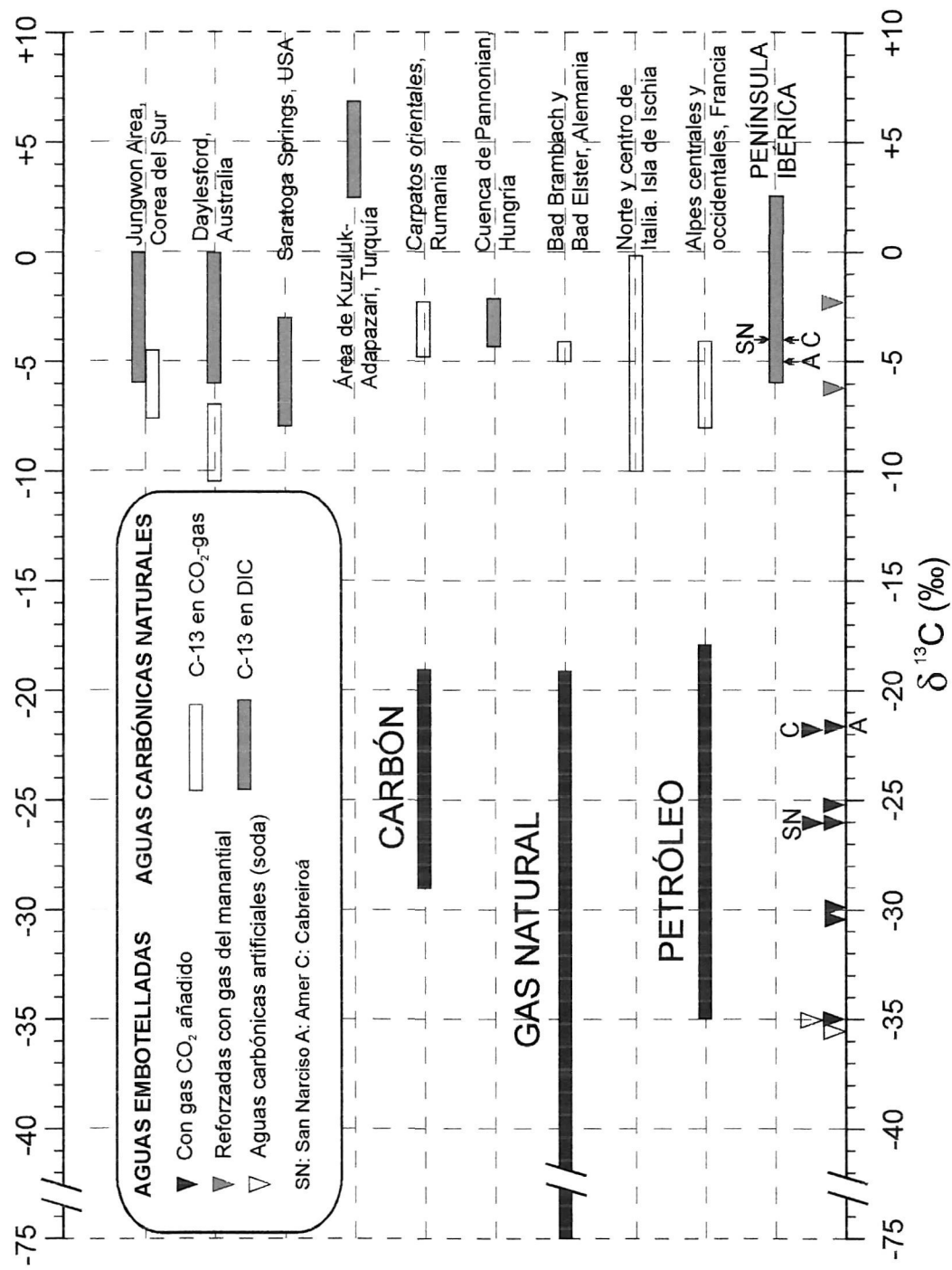


Figura 4.5. Valores generales de $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ en combustibles fósiles, aguas embotelladas y aguas carbónicas en CO₂ de diferentes países.

| Marca Comercial | Localización | $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (CID) |
|---|-----------------------------|--|
| Aguas minerales naturales españolas (con dióxido de carbono añadido) | | |
| Vichy Catalán | Caldas de Malavella, Gerona | -25.2 |
| Malavella | Caldas de Malavella, Gerona | -30.5 |
| San Narciso | Caldas de Malavella, Gerona | -26.0 |
| Fonter | Amer, Gerona | -26.1 |
| Font Picant | Amer, Gerona | -21.7 |
| Cabreiroá | Verín, Orense | -21.9 |
| Fuente Primavera | Huerta del Marqués, Cuenca | -29.9 |
| Marmolejo | Marmolejo, Jaén | -35.0 |
| Aguas minerales fortificadas (con gas carbónico de la propia fuente) | | |
| Perrier | Vergeze, France | -6.2 |
| Vichy Celestins | Vichy, France | -2.3 |
| Aguas gaseosas sintéticas | | |
| Geiser-Sifón | | -35.6 |
| Siti-Lidl | | -35.1 |

Tabla 4.5 Resultados isotópicos $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (CID) de diversas aguas carbónicas envasadas.

Ninguno de los valores correspondientes a las aguas españolas es superior a -20 ‰, muy diferentes a los que presentan las aguas carbónicas naturales. Esto parece evidenciar que en todas ellas se ha añadido CO_2 industrial, probablemente procedente del petróleo. La mayoría de las marcas indican en la etiqueta que se ha inyectado CO_2 , pero alguna de ellas simplemente indica *agua mineral natural carbónica natural*. La fuente natural de esta agua fue además visitada durante la campaña de muestreo, y el $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (CID) obtenido fue -5 ‰, lo cual reafirma la sospecha de la adición de CO_2 exógeno. Entre los análisis se encuentran dos aguas carbónicas de síntesis y sus valores son similares, aunque algo más negativos, que los de las aguas minerales comerciales. Finalmente las dos aguas gaseosas francesas sí que presentan valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (CID) propios de aguas carbónicas naturales, aunque en el caso de Perrier, como se ha dicho, el gas proviene de una mofeta cercana y en el caso de Vichy, como se señala en la etiqueta, el CO_2 es el propio natural de la fuente pero reinyectado.

4.5 ISÓTOPOS ESTABLES DEL NITRÓGENO

La mayor cantidad de nitrógeno de la exosfera se encuentra en la atmósfera terrestre en forma gaseosa. La naturaleza relativamente inerte del nitrógeno hace que su ciclo geoquímico sea relativamente simple en comparación con otros elementos tales como el carbono, el hidrógeno y el azufre.

Los isótopos de nitrógeno que se manejan normalmente son el ^{15}N (0.36 % abundancia natural) y el ^{14}N (99.64 %), no presentando este elemento isótopos radiactivos naturales.

Puesto que el nitrógeno tiene un comportamiento químico bastante sencillo, cabe esperar que la composición isotópica del N_2 atmosférico sea un reflejo bastante fiel de su fuente productora, esto es, del manto superior. A este respecto, a partir del análisis de nitrógeno en rocas basálticas, no hay un acuerdo general acerca del grado de desgasificación de nitrógeno en el manto superior. Algunos autores estiman que el manto se ha desgasificado ya en un 30 %, mientras que otros piensan que el proceso de desgasificación ha sido ya mucho mayor.

La utilización de los isótopos de nitrógeno es escasa comparada con las relaciones isotópicas correspondientes al hidrógeno, oxígeno y carbono. En la actualidad el $\delta^{15}\text{N}_{\text{aire}}$ se está utilizando sobre todo en estudios de balances de nitrógeno y en la identificación de fuentes contaminantes de aguas superficiales y subterráneas.

No sólo es rara la utilización de los isótopos de nitrógeno en hidroquímica sino que también se encuentran muy pocos trabajos que analicen esta relación isotópica en fluidos terrestres de origen profundo, como pueden ser los emitidos por los volcanes activos.

La Tabla 4.6 recoge los resultados de una docena de análisis en el agua carbónica de Cabreiroá, pese a que es un gas minoritario en relación al dióxido de carbono. El objetivo era detectar posibles anomalías composicionales a lo largo del tiempo. La representación gráfica de las variaciones isotópicas del ^{15}N frente al tiempo se expone en la Figura 4.6. Las variaciones encontradas son insignificantes y se encuentran dentro de los límites de precisión del equipo de medida.

| Fecha de toma de muestra | $\delta^{15}\text{N}_{\text{aire}}$ |
|--------------------------|-------------------------------------|
| 08/07/1996 | 0,01 |
| 12/07/1996 | 0,00 |
| 17/07/1996 | 0,16 |
| 26/07/1996 | -0,14 |
| 31/07/1996 | 0,05 |
| 07/08/1996 | -0,08 |
| 09/08/1996 | -0,03 |
| 19/08/1996 | 0,17 |
| 23/08/1996 | -0,16 |
| 13/09/1996 | -0,08 |
| 04/10/1996 | 0,11 |

Tabla 4.6 Composición isotópica $\delta^{15}\text{N}_{\text{aire}}$ en el gas de la fuente carbónica de Cabreiroá (Orense) medidos durante un período de tiempo de tres meses.

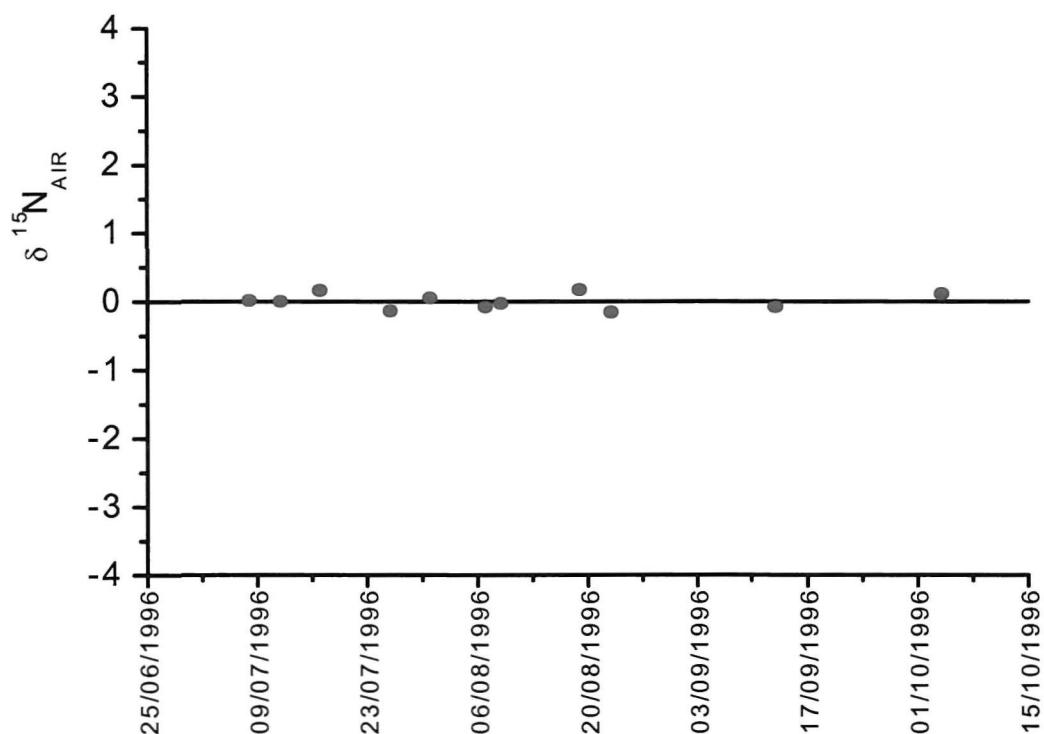


Figura 4.6 Representación gráfica de la evolución durante tres meses de la composición $\delta^{15}\text{N}$ en el gas emitido por la fuente carbónica de Cabreiroá.

Como se aprecia claramente en la Figura 4.6, los valores $\delta^{15}\text{N}_{\text{aire}}$ son muy próximos a 0 ‰, valor que coincide con la composición isotópica del nitrógeno del aire, tomada por convención como referencia de valor cero. Los resultados obtenidos podrían deberse a tres causas principales:

- 1.- Las muestras se han contaminado con aire durante el proceso de toma de muestra o durante su almacenamiento. Esta causa es poco probable, puesto que sólo un grave error metodológico habría dado lugar a contaminar todas las muestras.
- 2.- El nitrógeno emitido por el agua de Cabreiroá procede del nitrógeno atmosférico disuelto durante la fase aérea del agua de lluvia y también durante la fase de infiltración en la zona no saturada.
- 3.- El nitrógeno analizado es de procedencia endógena, siendo este $\delta^{15}\text{N}_{\text{aire}}$ el que efectivamente presentan los fluidos procedentes de la zona superior del manto terrestre.

Los cambios isotópicos que se producen en el transcurso del ciclo profundo del nitrógeno son pequeños a consecuencia de su carácter inerte y de los pequeños fraccionamientos que presenta. Nos inclinamos por esta tercera posibilidad, que resulta concordante con el escaso interés que se le concede al análisis isotópico del nitrógeno en los fluidos terrestres de origen profundo por parte de los investigadores que trabajan en esta línea.

4.6 ISÓTOPOS ESTABLES DE HELIO Y ARGÓN

Los gases nobles se caracterizan, entre otras cosas, porque son bastante escasos en la naturaleza, excepto el argón, que constituye un 1% de la atmósfera. El helio, como todos los gases nobles, no toma parte en ninguna reacción química ni biológica natural debido a su carácter inerte, por lo que su ciclo geoquímico es muy sencillo. En la atmósfera se encuentra en una concentración de 5.2 ppm, cifra que está disminuyendo continuamente por su escape al espacio, ya que la gravedad terrestre es insuficiente para retener un gas con un peso atómico tan pequeño.

El helio, como el resto de gases nobles, es ligeramente soluble en agua, y entra en la composición de las aguas subterráneas a través de dos fuentes principales:

- 1.- Mediante disolución y el establecimiento del equilibrio con el aire, en las fases de precipitación y de infiltración del agua.
- 2.- Procedente de un origen profundo, ya sea este radiogénico -producto de las desintegraciones a lo largo de las series radiactivas naturales- en la corteza terrestre o derivado del ascenso de gases procedentes del manto.

Dichas procedencias pueden identificarse y cuantificarse con relativa precisión mediante el uso de las relaciones isotópicas del He.

La aplicación de los isótopos de helio a la identificación del origen de fluidos profundos procede de las áreas de geoquímica endógena y volcanología, siendo su uso en hidrogeología muy limitado y mayoritariamente en la datación de las aguas en combinación con el tritio.

El helio tiene dos isótopos, ^3He y ^4He , ambos estables. La relación isotópica que presenta el helio en los sistemas naturales varía en más de tres órdenes de magnitud, lo que le confiere un gran potencial como trazador natural de procesos geoquímicos.

El ^4He de los fluidos terrestres es mayoritariamente radiogénico, proviene de las series de desintegración del uranio y el torio. El ^3He , sin embargo, es casi siempre un componente juvenil proveniente del manto terrestre, donde se produce por la desintegración del ^6Li y del ^3H . La firma isotópica del MORB (Mid Ocean Ridge Basalt) se ha definido repetidas veces con un valor de 8 ± 1 Ra, siendo Ra (relación isotópica del helio atmosférico) = $1,4 \times 10^{-6}$ (Craig y Lupton, 1976). Así pues, una relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ elevada en un material terrestre implica una relación genética próxima con el manto terrestre.

Frecuentemente se analiza también el ^{20}Ne como soporte analítico complementario al análisis isotópico del $^3\text{He}/^4\text{He}$ a fin de corregir la contribución del He atmosférico.

Las relaciones isotópicas $^3\text{He}/^4\text{He}$ características de las fuentes naturales son:

- De 6 a 8 Ra en el He de las fuentes magmáticas procedentes de la parte superior del manto (p. ej. en fluidos en zonas de arcos volcánicos).
- De 9 a 30 Ra en He procedente de la parte inferior del manto, manifestado en superficie en forma de “puntos calientes” (*hot spots*).
- Aproximadamente 0.02 Ra en el helio producido en la corteza terrestre.
- 1 Ra en el helio atmosférico.

En colaboración con los laboratorios de isótopos de la Universidad de Tokio se han podido analizar las relaciones isotópicas $^3\text{He}/^4\text{He}$ y $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ en casi una decena de aguas carbónicas peninsulares. Los valores se recogen en la Tabla 4.7. La representación gráfica de los valores de $^3\text{He}/^4\text{He}$ obtenidos (Figura 4.7) indica en un primer análisis que el CO_2 procede de una mezcla de gases procedentes de manto, corteza y aire.

Asumiendo los tres posibles orígenes del Helio, manto, corteza y aire, se puede aplicar un simple modelo de mezcla para calcular la contribución de cada uno de ellos al valor final:

$$\frac{1}{\left(\frac{^4\text{He}}{^{20}\text{Ne}}\right)_s} = \frac{A}{\left(\frac{^4\text{He}}{^{20}\text{Ne}}\right)_a} + \frac{M}{\left(\frac{^4\text{He}}{^{20}\text{Ne}}\right)_m} + \frac{C}{\left(\frac{^4\text{He}}{^{20}\text{Ne}}\right)_c}$$

$$A + M + P = 1$$

Donde s, a, m y c representa la muestra, la atmósfera, el He-MORB y el He-cortical respectivamente, y A, M y C las fracciones de He en la atmósfera, el MORB y la corteza.

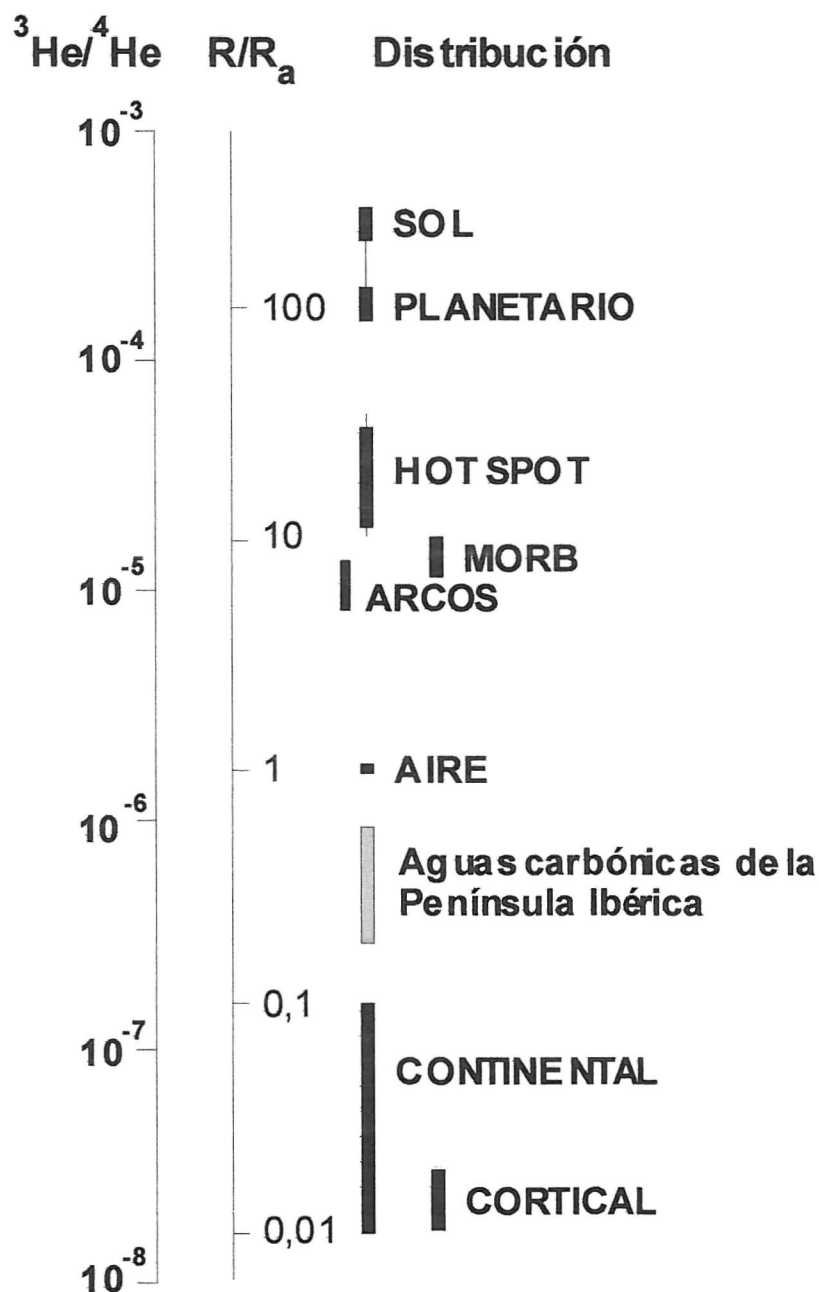


Figura 4.7 Relaciones isotópicas $^3\text{He}/^4\text{He}$ en el gas de aguas carbónicas peninsulares junto a las composiciones características de las fuentes naturales

$$\left(\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}\right)_s = \left(\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}\right)_a \times A + \left(\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}\right)_m \times M + \left(\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}\right)_c \times C$$

Tomando los valores de referencia para

$$({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_a = 1.4 \times 10^{-6}$$

$$({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_m = 11 \times 10^{-6}$$

$$({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_c = 0.01 \times 10^{-6}$$

$$({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_a = 0.318$$

$$({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_m = 1000$$

$$({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_c = 1000,$$

los valores calculados que se obtienen para los valores medidos ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ($\times 10^{-6}$) de la Península Ibérica son los que aparecen en la columna $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{obs}}/(\text{Ra})$ de la Tabla 4.7.

Para corregir la contribución del helio atmosférico (p. ej. posibles contaminaciones durante la toma de muestra), se asume que las relaciones $({}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_m \gg ({}^3\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_a$ y $({}^3\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_c \gg ({}^3\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_a$, de modo que:

$$\left(\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}\right)_{\text{corr}} = \frac{\left[\left(\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}\right)_{\text{obs}} - r\right]}{1 - r}$$

$$\text{definiendo } r = \frac{\left(\frac{{}^4\text{He}}{{}^{20}\text{Ne}}\right)_{\text{air}}}{\left(\frac{{}^4\text{He}}{{}^{20}\text{Ne}}\right)_{\text{obs}}}$$

y donde $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{corr}}$ y $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{obs}}$ indican los ratios observados y corregidos y $({}^3\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{air}}$ y $({}^3\text{He}/{}^{20}\text{Ne})_{\text{obs}}$ son la relación atmosférica (0.318) y el ratio observado respectivamente. Las relaciones corregidas aparecen en la columna $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{corr}}/\text{Ra}$ de la Tabla 4.7.

Excepto en Melgaço, todas las muestras presentan una elevada relación ${}^3\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$, lo cual indica que las muestras fueron bien tomadas y que no hubo contaminación apreciable de aire. La muestra tomada en Melgaço presenta una mayor corrección en la columna correspondiente con respecto al valor observado, y se debe tomar este resultado con reservas.

| Ref. | Muestra | Fecha | Tipo | T °C | $^3\text{He}/^4\text{He}(\times 10^{-6})$ | $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{obs}}/(Ra)$ | $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{corr}}/(Ra)$ | $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ |
|------|-------------|-------|-----------------|------|---|---|--|------------------------------|
| 1 | Cabreiroá | 09/95 | CO ₂ | 19.2 | 0.962 ± 0,012 | 0.69 | 0.69 | 622.5 |
| 2 | Melgaço | 09/95 | CO ₂ | 15 | 2.604 ± 0,094 | 1.86 | 2.07 | 1.6 |
| 3 | Calatrava 1 | 05/93 | CO ₂ | 17 | 2.534 ± 0,020 | 1.81 | 1.81 | 21.7 |
| 4 | Calatrava 2 | 05/93 | CO ₂ | 14.5 | 2.534 ± 0,020 | 1.81 | 1.82 | 17.3 |
| 5 | Lanjarón | 01/96 | CO ₂ | - | 0.147 ± 0,030 | 0.10 | 0.1 | 1780 |
| 6 | Cofrentes | 01/96 | CO ₂ | 14 | 1.338 ± 0,012 | 0.95 | 0.95 | 1650 |
| 7 | Amer | 09/95 | CO ₂ | 15 | 5.446 ± 0,050 | 3.89 | 3.9 | 683.8 |
| 8 | Gerona-2 | 01/96 | CO ₂ | 36.8 | 1.736 ± 0,020 | 1.24 | 1.24 | 5500 |

Tabla 4.7 Resultados isotópicos de ^3He , ^4He y ^{20}Ne obtenidos en algunas fuentes de aguas carbónicas, y una sulfhídrica, en la Península Ibérica.

Haciendo los cálculos con los valores corregidos de la tabla, se obtienen los siguientes resultados numéricos para las contribuciones de cada uno de los orígenes del helio:

| Muestra | % He Mántico | % He Corteza | % He Atmósfera |
|--------------------|--------------|--------------|----------------|
| Cabreiroá | 8 | 92 | 0 |
| Melgaço | 21 | 59 | 19 |
| Calatrava 1 | 22 | 77 | 0.1 |
| Calatrava 2 | 22 | 76 | 1,8 |
| Lanjarón | 1 | 99 | 0 |
| Cofrentes | 12 | 88 | 0 |
| Amer | 49 | 51 | 0 |
| Gerona-2 | 15 | 85 | 0 |

Tabla 4.8 Fracción calculada de He de diferente origen: manto, corteza y atmósfera.

Los resultados se representan en la Figura 4.8 y ponen en evidencia que la mayor parte del helio procede de la corteza terrestre pero que hay muchas muestras con un componente muy notable de helio procedente de la desgasificación del manto.

Se aprecia una buena correlación de los valores más altos de contribución de fluidos mantélicos con la actividad volcánica de Campos de Calatrava y de la zona de Olot, que son las muestras donde más helio procedente del manto se detecta.

Obviando el resultado obtenido en Melgaço, posiblemente contaminado con aire, el He de Cabreiroá indica también una contribución alta de componente mantélico, un 8

%, cifra más estimable si se tiene en cuenta que se encuentra en granitos, rocas en principio muy antiguas y que ya no contribuyen con nada de ^3He de origen tritogénico a la medida (Xu et al., 1997). En Cabreiroá el agua rica en CO_2 contiene varias ppm en volumen de gas metano, CH_4 que se retira en la planta antes del envasado del agua. Un único análisis isotópico del $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{CH}_4)$ realizado en la Universidad de Tokio, indica un valor de -45.1‰ , es decir un metano con un claro origen termogénico, en consonancia con los resultados obtenidos del He.

Los resultados isotópicos del helio, aunque en número limitado, vienen a confirmar la conexión de los fluidos asociados a las aguas carbónicas peninsulares con las emisiones de fluidos profundos, al igual que el CO_2 o el N_2 . Los resultados isotópicos de helio pueden considerarse complementarios con los obtenidos del análisis isotópico del carbono, y corrobora que existe relación directa entre las aguas carbónicas peninsulares y los fluidos terrestres profundos. Una vez vistos estos valores de helio, se puede afirmar que el CO_2 de estas fuentes proviene mayoritariamente de un origen profundo, y descarta en la mayoría de los casos la existencia de procesos metamórficos sobre calizas marinas, con valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ prácticamente indistinguibles de los valores magmáticos.

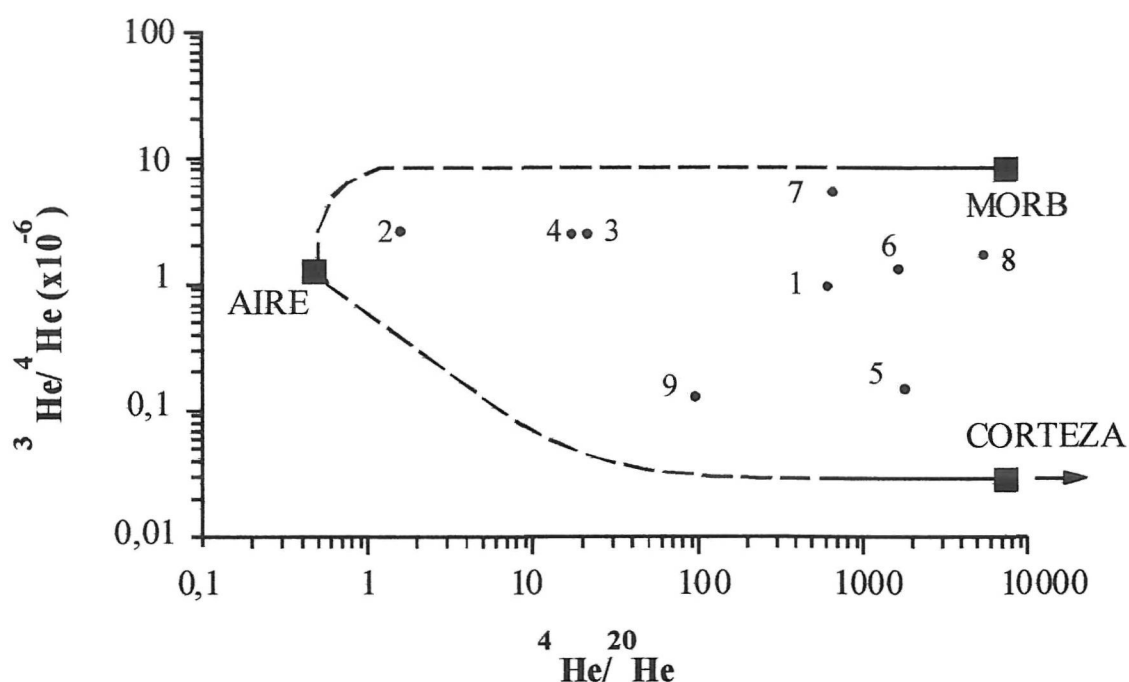


Figura 4.8 Representación de las relaciones isotópicas $^3\text{He}/^4\text{He}$ y $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ en diversas aguas carbónicas de la Península Ibérica. Las líneas discontinuas reflejan líneas de mezcla entre el He-MORB (manto), He-atmosférico y He-cortical.

%, cifra más estimable si se tiene en cuenta que se encuentra en granitos, rocas en principio muy antiguas y que ya no contribuyen con nada de ^3He de origen tritogénico a la medida (Xu et al., 1997). En Cabreiroá el agua rica en CO_2 contiene varias ppm en volumen de gas metano, CH_4 que se retira en la planta antes del envasado del agua. Un único análisis isotópico del $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{CH}_4)$ realizado en la Universidad de Tokio, indica un valor de -45.1‰ , es decir un metano con un claro origen termogénico, en consonancia con los resultados obtenidos del He.

Los resultados isotópicos del helio, aunque en número limitado, vienen a confirmar la conexión de los fluidos asociados a las aguas carbónicas peninsulares con las emisiones de fluidos profundos, al igual que el CO_2 o el N_2 . Concretamente de su desgasificación, al igual que el CO_2 o el N_2 . Los resultados isotópicos de helio pueden considerarse complementarios con los obtenidos del análisis isotópico del carbono, y corrobora que existe relación directa entre las aguas carbónicas peninsulares y los fluidos terrestres profundos. Una vez vistos estos valores de helio, se puede afirmar que el CO_2 de estas fuentes proviene mayoritariamente de un origen profundo, y descarta en la mayoría de los casos la existencia de procesos metamórficos sobre calizas marinas, con valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ prácticamente indistinguibles de los valores magmáticos.

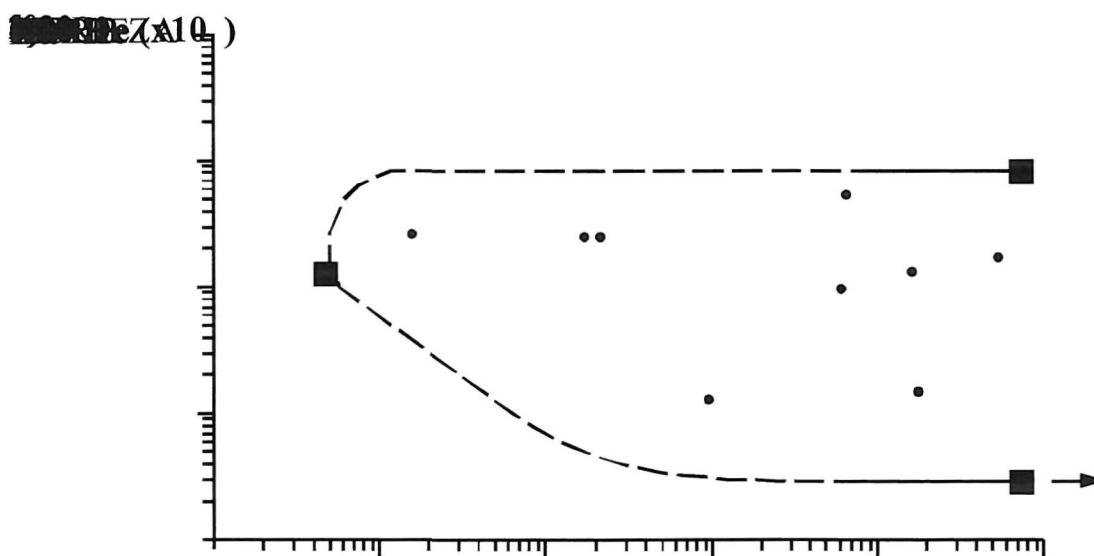


Figura 4.8 Representación de las relaciones isotópicas $^3\text{He}/^4\text{He}$ y $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ en diversas aguas carbónicas de la Península Ibérica. Las líneas discontinuas reflejan líneas de mezcla entre el He-MORB (manto), He-atmosférico y He-cortical.

Por último, cabe destacar que las consultas realizadas sobre fuentes carbónicas de todo el mundo en las que se han analizado relaciones isotópicas de helio, proporcionan resultados muy similares a los encontrados en la Península Ibérica. Todas ellas muestran una componente notable de helio procedente del manto terrestre (Allard et al., 1997; Weinlich et al., 1999; Hoke et al., 2000; Parello et al., 2000; Polyak et al., 2000; Aka et al., 2001; Federico et al., 2002; Minissale et al., 2000 y 2002a y b)

La medida de ^3He , en combinación con el tritio, encuentra también utilidad en la datación de aguas. El método se basa en medir el contenido de ^3He y considerarlo producido exclusivamente de la desintegración del tritio, evaluando el equilibrio radiogénico entre ambas especies. En las aguas carbónicas peninsulares la existencia de un alto aporte de ^3He de procedencia endógena, no solamente atmosférica, hace inviable la aplicación de este método de datación.

4.7 DATACIÓN CON TRITIO

El tritio, ^3H ó T, tiene un período de semidesintegración de 12,3 años. Se produce constantemente de modo natural en las capas altas de la atmósfera por la incidencia de los rayos cósmicos sobre el ^{14}N , pero sus niveles modernos se han visto drásticamente elevados por las pruebas termonucleares atmosféricas que tuvieron lugar entre los años 1952 y 1969. Estas explosiones aportaron varios kilos de T a la atmósfera que luego se incorporó al ciclo hidrológico. Durante los años sesenta los niveles llegaron a alcanzar varios miles de UT, pero los valores actuales se encuentran entre 15 y 100 dependiendo de la localización y están descendiendo. Su nivel natural en las precipitaciones, de no haberse producido las pruebas nucleares, parecen estar en un nivel próximo a las 5 UT.

El Tritio (T ó ^3H) se expresa convirtiendo directamente la medida de su actividad en su concentración absoluta. La unidad de medida es la U.T. (Unidad Tritio) que corresponde a su abundancia de 1×10^{-18} átomos de T por átomo de ^1H , equivalente a 7.2 desintegraciones por minuto y litro de agua (dpm), que es igual a 0.119 Bq/l ó 3.19 $\mu\text{Ci}/\text{m}^3$.

Aunque los niveles actuales de tritio son bajos, se ha estimado que el tritio ingerido en el agua de bebida representa la fuente de aproximadamente el 3 % de nuestra exposición a la radiactividad (Baird, 1993). Los niveles

La principal utilidad del tritio en hidrogeología es la datación de las aguas, generalmente de modo semicuantitativo. Mazor (1997) resume el método de datación de aguas con tritio del siguiente modo:

- Las aguas con T = 0 UT (<0.5) son previas a las pruebas nucleares de 1952.
- Las aguas con concentraciones de T >10 UT son posteriores a 1952.
- Las aguas con concentraciones de T entre 0,5 y 10 UT están originadas por una mezcla de aguas pre-1952 y post-1952.

La datación de las aguas carbónicas mediante el método de tritio reviste mayor importancia que en las aguas ordinarias, puesto que a estas aguas no puede aplicárselas directamente la datación con el método clásico del ^{14}C . Este impedimento radica en la

gran cantidad de carbono antiguo, sin actividad radiactiva, que se incorpora al sistema y la dificultad de cuantificar su contribución en el CID, que es el carbono que se emplea en dicha datación. Entre las referencias bibliográficas (IGME 1993) hemos encontrado una datación con ^{14}C del agua carbónica de San Hilario Sacalm (27.000 años). Resulta esta edad debe interpretarse como la máxima, y posiblemente esté muy exagerada.

Las medidas de tritio en aguas carbónicas se recogen en el Anexo III siendo la mayoría recopiladas de trabajos de otros autores. Además, han pasado muchos años desde la medida de tritio en algunos puntos, por lo que se hace necesario interpretar los resultados en función del año del análisis.

Muchas de las aguas carbónicas peninsulares presentan niveles muy bajos o nulos de actividad de tritio, lo que indica que se infiltraron antes de las pruebas nucleares iniciadas en 1952 y por tanto una antigüedad de al menos varias décadas.

En principio, y puesto que estas aguas circulan preferentemente a través de fracturas, puede asumirse que siguen un modelo de flujo tipo pistón. Por ello puede considerarse insignificantes los procesos de mezcla con aguas más recientes.

Las únicas muestras analizadas que poseen niveles apreciables de tritio son Villaza (8.2 UT), Lanjarón (19.2), Cofrentes (23.2), Amer (41.4), Salenis (39.1) y Argenton (20). Todos los análisis fueron realizados entre 1980 y 1984. Empleando los criterios expuestos por Mazor (1997), se obtiene que las aguas de Villaza, Lanjarón, Cofrentes y Argenton se infiltraron a mediados de los años cincuenta.

Las aguas de Amer y Salenis presentaban en 1984 actividades muy altas, 41 y 39 UT. La línea de tritio intersectaría tres posibles períodos de infiltración, correspondientes a 1982 y a los inicios de los años 60. En el agua de Amer nos decantamos por la primera posibilidad, pensamos que al estar en las márgenes del río Brugent se produce una mezcla con aguas superficiales recientes, proceso que también sería acorde con su muy baja salinidad.

4.8 RADIATIVIDAD NATURAL DE LAS AGUAS CARBÓNICAS

Las aguas carbónicas generalmente son más radiactivas que las aguas que venimos denominando como “ordinarias”. En épocas anteriores a la “Era Nuclear” la palabra radiactividad tenía un cierto significado de sofisticación, por lo que esta característica era valorada positivamente por la opinión pública. En ese tiempo era corriente que, en la publicidad de los balnearios y en las etiquetas de las botellas, se remarcara el carácter radiactivo de las aguas. En la actualidad, por el contrario, la palabra radiactividad posee un simbolismo de peligro en la opinión pública y los consumidores tienden a evitar cualquier relación con ella. Por esta causa, y aunque en principio los niveles de radiactividad no representan ningún riesgo para los consumidores, las marcas evitan hacer cualquier referencia del contenido radiactivo en el etiquetado.

Los isótopos radiactivos representan una fracción ínfima de la masa litosférica. La mayor parte de los isótopos radiactivos naturales forman parte de las familias del uranio, del torio y en menor medida del actinio. Estas tres series radiactivas están genéticamente relacionadas con 20, 13 y 15 isótopos estables y radiactivos respectivamente.

El uranio es uno de los radionúclidos naturales más abundantes en la corteza terrestre. El agua, debido a su alta solubilidad relativa, constituye la ruta principal por la que el uranio se incorpora a los humanos, siendo éste, junto al radio los principales responsables de su radiactividad. Martín Sánchez et al. (1999) analizan la actividad alfa y beta de una serie de 43 aguas envasadas españolas, portuguesas y francesas a fin de caracterizar los niveles de radiactividad que presentan. En el trabajo se encuentra una clara relación directa entre el residuo seco y los niveles naturales de radiactividad. Los resultados analíticos obtenidos se encuentran reproducidos en la Tabla 4.9. En ella se observa que la actividad alfa total de catorce muestras se encuentra por encima 0,1 Bq/l, que es el límite superior fijado por el Consejo de Seguridad Nuclear (1994). Seis de las citadas aguas se encuentran de hecho en un orden de magnitud superior al límite de 0,1 Bq/l. Cuatro de estas aguas también exceden el límite de 1 Bq/l de actividad beta total. Los valores coinciden, en líneas generales, con los obtenidos por Bayés et al. (1996). Estos últimos autores miden en Cabreiroá una actividad a total de $1,43 \pm 0,38$ Bq/l. La mayor parte de la radiactividad se debe al contenido en uranio y en radio. En ninguna de las muestras se detectó presencia radón, seguramente porque el período de almacenamiento de las aguas desde su envasado fue largo respecto al período de semidesintegración del ^{222}Rn , que es de solamente 3,82 días.

Los datos de Martín Sánchez et al. (1999) parecen fiables. Éstos no eran conscientes de que el agua de Almedijar es la misma que El Cañar, “marca blanca” de aquella. Los valores de ambos análisis son concordantes ($<0,05$ y $<0,06$ Almedijar, $<0,07$ y $<0,07$ El Cañar) indicando al menos la repetitividad o precisión de las analíticas.

Dueñas et al. (1997) realizaron idénticas determinaciones, pero en este caso no identifican las marcas comerciales de las aguas y se concentran en el tratamiento estadístico de los resultados. En este último caso, los autores diferencian tres grandes

regiones españolas en función de su litología, que estiman es el factor que determina el contenido radiactivo de las aguas.

La interpretación de estos resultados desde un punto de vista hidrogeoquímico puede dar lugar a algunas observaciones adicionales. Para ello se ha añadido a la tabla 4.9 una columna con la litología de las captaciones extraída de Moratilla (1999) para las aguas españolas y de UU.AA. (1982) e IGME (mapa 1:1.000.000) para las portuguesas, mejoradas para el caso de las carbónicas con los datos geológicos de este trabajo. La información de las aguas francesas proviene de Lorenz (1999).

| Marca | Actividad-alfa total en concentración (Bq/l) | Actividad-beta total en concentración (Bq/l) | Litología |
|------------------------|---|---|--|
| Agua de Almedijar | <0.05 | <0.06 | Rocas en Trias Germánico |
| Agua do Castello | <0.091 | <0.13 | Calizas Terciarias |
| Agua de Mondariz | 0.8 (2) | 0.37 (8) | Granitos |
| Agua de Mondariz (gas) | 1.2 (3) | 0.64 (12) | Granitos |
| Agua del Rosal | 0.4 (1) | 0.27 (7) | Sedimentos Terciarios |
| Agua Sao Silvestre | <0.007 | 0.024 (5) | Calizas Terciarias? |
| Agua de Sierra | <0.18 | <0.26 | Calizas Cretácicas |
| Agua de Sousas | 0.09 (4) | <0.13 | Granitos |
| Alardo | 0.008 (3) | 0.05 (1) | Granitos o rocas metamórficas |
| Arieiro | <0.007 | <0.009 | Calizas Mesozoicas? |
| Cabreiroá | 1.68 (4) | 2.4 (6) | Granitos |
| Campilho | 0.09 (2) | 0.06 (1) | Granitos |
| Carvalhelhos | <0.007 | <0.009 | Granitos y rocas metamórficas del Silúrico |
| Castello de Vide | <0.08 | <0.13 | Calizas Paleozoicas? |
| El Cañar | <0.07 | <0.07 | (Marca blanca A. de Almedijar) |
| Evian | <0.007 | <0.009 | Detríticos en tillitas |
| Fonsana | 0.05 (2) | 0.07 (2) | Granitos Sierra Guadarrama |
| Font Vella | 0.18 (4) | 0.07 (2) | Granitos Las Grillerías |
| Fontdor | 0.11 (3) | 0.10 (3) | Granitos Las Grillerías |
| Fontecabras | <0.089 | <0.041 | Calizas Mesozoicas |
| Fonter | <0.06 | 0.12(3) | Granitos Las Grillerías |
| Fonxesta | 0.07 (2) | 0.16 (3) | Granitos Lugo |
| Fuensanta | 2.3 (9) | 1.1 (4) | Calizas Carboníferas |
| Fuente Liviana | <0.06 | 0.11 (3) | Calizas Mesozoicas |
| Lanjarón | <0.05 | 0.06 (2) | Mantos internos de las Béticas |
| Los Riscos | 0.39 (8) | 0.18 (4) | Cuarcitas |
| Lunares | <0.12 | <0.14 | Calizas Mesozoicas |

| Marca | Actividad-alfa total en concentración (Bq/l) | Actividad-beta total en concentración (Bq/l) | Litología |
|-----------------|---|---|--|
| Luso | 0.22 (5) | 0.15 (3) | Cuarcitas |
| Melgaço | 1.9 (4) | 0.95 (22) | Granitos, N de Portugal |
| Neval | <0.14 | 0.27 (8) | Calizas del Lías |
| Panticosa | 0.07 (2) | 0.06 (2) | Granitos Pirineo Axial |
| Pedras Salgadas | 8.4 (1.6) | 4.8 (1.0) | Granitos, N de Portugal |
| Perrier | <0.10 | <0.12 | Acuífero Detrítico Villafranesense |
| Pizoes | <0.16 | <0.17 | Calizas Terciarias |
| Serrana | <0.02 | 0.015 (5) | ¿Aluvial Cuaternario? |
| Solan de Cabras | <0.08 | <0.07 | Calizas Jurásicas |
| Solares | 0.39 (9) | 0.19 (5) | Calizas Cretácicas |
| Vale de Cavalos | <0.07 | 0.28 (6) | Calizas Cretácicas |
| Valtorre | <0.08 | 0.28 (6) | Sedimentos Terciarios Cuenca Madrid |
| Vichy Catalán | 7.8 (1.7) | 5.8 (1.3) | Granitos, costera catalana |
| Viladrau | 0.021 (5) | <0.02 | Granitos en las Guilleries |
| Prica | 0.18 (4) | 0.07 (2) | llocalizable |
| Simago | <0.092 | <0.14 | llocalizable |

Tabla 4.9 Concentraciones de actividad alfa total y beta total medidas en botellas comerciales de agua mineral. El número entre paréntesis es la incertidumbre asociada (1σ) con la última cifra significativa. (En Martín Sánchez et al., 1999). Las aguas señaladas con fondo blanco son carbónicas naturales.

Las aguas carbónicas tienen una actividad alfa y beta muy superior al resto de las aguas. La famosa Perrier parece en principio un valor contradictorio, pero se debe recordar que el agua envasada Perrier no procede de un agua carbónica natural, sino que se prepara a partir de agua natural sin gas al cual se añade el CO_2 obtenido de una mofeta cercana. Parece evidente que este CO_2 gaseoso, que además se purifica previamente, es incapaz por sí solo de acarrear elementos radiactivos de vida larga. También parece una excepción el agua marca Fonter, que siendo gaseosa no se encuentra entre las más radiactivas. Pero el agua Fonter, geográficamente cercana a la Font Picant de Amer, es realmente un agua mineral sin gas que se carbonata para satisfacer la demanda de aguas con gas del mercado, no es carbónica natural. De idéntico modo el Agua de Sousas no es indicada como gaseosa, aunque es uno de los puntos carbónicos incluidos en este trabajo. La razón, una vez más, es que la inmensa mayoría de la producción actual de esta marca es agua mineral sin gas y, aunque se encuentra en un entorno de aguas carbónicas, esta se extrae de pozos profundos que no aportan aguas carbónicas. Lo mismo puede sucederle a Campilho. Se debe decir que

Aguas de Cabreiroá envasa también la mayor parte de agua sin gas, quizás la analizada lo sea, pero como en el caso de Mondariz sin gas, se debe ver influida por un entorno rico en CO₂.

En sentido contrario, se aprecian dos aguas minerales sin gas, Mondariz y Fuensanta, con niveles relativamente elevados de actividad α y β . Mondariz se encuentra en un área granítica, siendo los granitos una de las rocas con mayor contenido natural de uranio. El agua Fuensanta puede considerarse la excepción que confirma la regla.

Kralik et al (2003) en un estudio de similares características sobre aguas envasadas austríacas, encuentran que las altas actividades de Ra se restringen a aguas procedentes del SE de Austria, a las regiones de Burgenland y Styria, donde la mayoría de las aguas envasadas que se producen provienen de acuíferos profundos todavía influenciados por fenómenos postvolcánicos que se caracterizan por unas concentraciones en CO₂ superiores a 4 g/l.

La relativamente alta radiactividad que presentan las aguas carbónicas puede explicarse por la influencia de varios factores que se discuten a continuación.

Las aguas con los valores más altos de radiactividad se encuentran en zonas graníticas. Los granitos se encuentran entre las rocas que más contenido poseen en elementos radiactivos, con una media de entre 2 y 4 g/Tm. de potasio, de 2 a 7 g/Tm. de uranio y de 8.3 a 40 g/Tm. de torio (Kobranova, 1986). Las rocas intrusivas básicas, poco abundantes, y las efusivas, presentan contenidos algo inferiores. También las rocas metamórficas son algo menos radiactivas y sobre todo las rocas sedimentarias, estas últimas con un contenido en elementos radiactivos aproximadamente entre la mitad y la cuarta parte del que tienen los granitos. Es destacable que se ha observado que la concentración media de los elementos radiactivos principales, Th y U, es bastante similar en los granitos de las diferentes regiones del planeta. Estas concentraciones varían relativamente poco incluso en algunas masas rocosas que registran otros tipos diferentes de radiactividad.

Otro segundo factor que explica la mayor radiactividad de las aguas carbónicas es que, en general, estas son más rápidas de lo normal en su ascenso a la superficie, que suele ser, como hacen otras muchas aguas minerales, a través de fallas o fracturas. Esta rapidez de ascenso es debida, principalmente, a la progresiva exsolución y expansión del gas a medida que el agua asciende y la presión disminuye. Este comportamiento físico del agua provoca que su ascenso se acelere mucho, sobre todo en su tramo final. Debido a ello, las aguas carbónicas emergen a la superficie con un contenido relativamente alto en radioisótopos de corto período de semidesintegración debido, en parte, a que de este modo los radioisótopos no disponen de tiempo suficiente para desintegrarse en su camino a la superficie. El principal de estos isótopos radiactivos de vida corta es el ²²²Rn, que es un gas producido por el decaimiento del ²²⁶Ra en la serie radiactiva del ²³⁸U.

El ²²²Rn posee un período de semidesintegración de solamente 3,82 días, desintegración en la que emite una partícula α . Básicamente, la concentración de ²²²Rn en un agua subterránea es función de la concentración de ²³⁸U en el acuífero. En

general, el mayor porcentaje de radiactividad de las aguas subterráneas se debe precisamente a este isótopo. Además el ^{222}Rn en las aguas subterráneas se encuentra muchas veces en concentraciones anormalmente elevadas puesto que, al ser un gas, se producen acumulaciones que dan lugar a actividades muy superiores a las correspondientes al equilibrio radiactivo con el ^{226}Ra , su progenitor. Este isótopo se caracteriza porque prácticamente no reacciona con los sólidos (gas noble) ni se absorbe en ellos, pero, en cambio, es bastante soluble en agua (forma estructuras tipo clatrato, $\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y se transporta con cierta facilidad.

Existen claras evidencias de que el CO_2 actúa en muchos sistemas como gas portador del radón (y de otros gases nobles), concretamente mediante un mecanismo “advectivo”. Ello explica las inesperadas concentraciones de ^{222}Rn que se detectan en algunos puntos e aguas carbónicas, mucho más altas que las que les corresponderían de acuerdo con las concentraciones de U en las rocas. (Etíope y Martinelli, 2002).

Una tercera variable a favor de la mayor radiactividad de las aguas carbónicas es que son químicamente más agresivas que las aguas normales y someten a la roca huésped a un ataque más energético. Las condiciones de pH y Eh impuestas al medio por el CO_2 disuelto, caracterizadas por una acidez notable y un potencial redox relativamente alto, justifican este modelo. Estas aguas son capaces de extraer, disolver y transportar con más eficacia los elementos radiactivos hacia la superficie.

4.9 LAS AGUAS CARBÓNICAS COMO INDICADORES DE ACTIVIDAD SISMO-TECTÓNICA

El enriquecimiento de una amplia variedad de gases (CO_2 , CH_4 , H_2S , H_2 , He, Rn, Hg(g), etc) a lo largo de las fallas activas sugiere que estas fallas pueden ser grandes “fugas” en la corteza para que los gases profundos escapen a la atmósfera. Por otra parte, los conductos de migración de fluidos en las fallas más antiguas –consideradas muchas veces como las principales- pueden estar parcialmente ocluidas a causa de procesos metamórficos, de cementación o de recristalización, complicando la emanación de gases (King, 1986). Así se ha observado en repetidas ocasiones que, en muchos casos, las mayores emisiones de CO_2 no suceden exactamente en las fallas principales sino en ciertas fracturas secundarias de mucha menor entidad.

Trabajos recientes como el de Etíope y Martinelli (2002), señalan que fracturas con aperturas que pueden estar en órdenes de 10^{-2} a 10^1 mm y a profundidades de cientos a miles de metros son suficientes para permitir la migración advectiva de una gran cantidad de gas. Este mismo patrón de comportamiento se ha encontrado en el radón. Estos autores proponen que el CO_2 de origen mantélico o metamórfico puede afectar significativamente a la presión de los poros en las zonas de falla y señalan que el CO_2 puede servir como gas portador de otros gases, como el radón, y muchos volátiles hacia la superficie.

En China y Japón, se sabe desde hace siglos que las aguas subterráneas, ya sean termales o no, muestran algunas veces anomalías relacionadas con los terremotos. En muchos casos se han detectado variaciones en el nivel del agua de pozos artesianos y en algunos casos se ha llegado a referir la súbita erupción o emisión de burbujas gaseosas

en pozos y charcas e incluso la formación de “géiseres” gaseosos en las semanas o días previos a los eventos sísmicos. Todos estos fenómenos han hecho pensar a algunos investigadores en la posibilidad de que las aguas de ascenso rápido, y particularmente las carbónicas, puedan mostrar algún parámetro sensible a los cambios de esfuerzos tectónicos que anteceden a los terremotos, aún sabiendo que los procesos desencadenantes se desarrollan a muchos kilómetros de distancia. En estas investigaciones sobre precursores, se hace el seguimiento temporal de más de cuarenta parámetros geoquímicos.

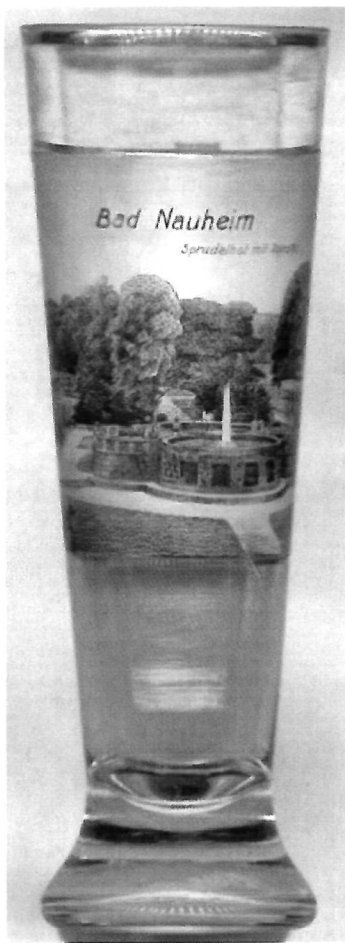
Respecto al gas radón, trabajos de campo y de laboratorio han demostrado la estrecha relación existente entre el ^{222}Rn y las tensiones sufridas por las rocas, sobre todo las “hard rocks”. Estas rocas, sometidas a tensión, desarrollan su entramado de microfracturas y, lo que es más importante, las reorientan preferentemente en una dirección perpendicular a las fuerzas, favoreciendo de este modo la interconexión de poros y microfracturas y la movilidad del radón disuelto en el agua, que fluye por la roca con más facilidad. Estas dos circunstancias, mayor concentración y mayor velocidad de circulación, propician que mayores concentraciones de ^{222}Rn puedan alcanzar la superficie en respuesta a esfuerzos tectónicos regionales, y que estas anomalías geoquímicas puedan ser correlacionables con la actividad sísmica. Por ello, el ^{222}Rn es el indicador geoquímico gaseoso más empleado como precursor de terremotos (King, 1986). La amplitud de los cambios de radón parece depender de la distancia al hipocentro del terremoto y de la magnitud del mismo.

Los manantiales carbónicos son particularmente idóneos para la instalación de sensores de ^{222}Rn , debido al ascenso rápido de fluidos que suelen presentar, que evita que el ^{222}Rn se desintegre durante el ascenso. Esta dinámica rápida de los fluidos es un requisito del sistema para ser un buen punto de monitorización (Igarashi et al., 1995; Silver y Wakita, 1996). Las medidas de la actividad o concentración de ^{222}Rn obtenidas de esta manera se han podido relacionar en varias ocasiones con movimientos sísmicos de muy diversas magnitudes, desde pequeños seísmos hasta moderados y grandes terremotos. Las anomalías de radón se han registrado con una antelación, respecto al evento sísmico, que va desde un mes hasta escasos días y a distancias que llegan a varios cientos de kilómetros del epicentro.

En la actualidad, pese a la experiencia acumulada en docenas de casos en todo en mundo en que se han detectado estas anomalías de ^{222}Rn , y también algunas de CO_2 , asociadas a terremotos, el factor crítico para el registrar anomalías continúa siendo la “suerte” en la elección de la falla o fractura donde efectuar las observaciones (independientemente de su tamaño). Con esta filosofía China en los años ochenta había instalado ya en su territorio más de un millar de monitores de radón y Japón en los años noventa, más de un centenar (Igarashi, comunicación personal). Pese a ello, la posibilidad de encontrar en estos sistemas una herramienta fiable que permita pronosticar terremotos parece aún impensable en el estado actual de la ciencia.

En el manantial carbónico de Cabreiroá, los niveles de ^{222}Rn prácticamente se triplicaron unas cuatro semanas antes del terremoto de magnitud 5.1 sucedido el 22 de Mayo de 1997, con epicentro a unos 90 kilómetros de distancia. La actividad del radón pasó de unos 5 Bq/l a unos 15 Bq/l, descendió bastante dos semanas antes del evento y regresó a la normalidad unos pocos días después del terremoto. Simultáneamente se

apreció un incremento en la temperatura del agua de hasta 5 °C en los días precedentes al terremoto (Redondo et al., 1997). Sin embargo, estas anomalías no afectaron apreciablemente a las relaciones isotópicas del δD y $\delta^{18}O$ del agua ni al $\delta^{13}C$ del dióxido de carbono. En los últimos años se han seguido detectando, en algunas manifestaciones carbónicas de Europa, precursores hidroquímicos de terremotos de similar magnitud (Weise et al., 2001, Favara et al., 2001).



5. LAS AGUAS CARBÓNICAS EN EL MUNDO

CAPÍTULO 5

AGUAS CARBÓNICAS DEL MUNDO

En este capítulo se presentan las principales características de una serie de manifestaciones carbónicas de todo el mundo seleccionadas en base a su importancia y al interés científico de sus características. La mayoría de estas aguas se aprovechan actualmente como establecimientos balnearios y/o como plantas de envasado de aguas minerales o minero-medicinales. Esta circunstancia probablemente ha promovido la realización de estudios detallados de las fuentes y ha facilitado su presencia tanto en la literatura científica como en medios generales de información (en concreto Internet). Las fuentes de información en la mayoría de los casos son bastante recientes y se recogen las ideas más actuales acerca de su génesis.

El objetivo de esta recopilación es compararlas con las aguas carbónicas ibéricas en orden a tener una visión más amplia de los diferentes contextos geológicos e hidrogeológicos en los que pueden aparecer las aguas carbogaseosas naturales.

5.1 AGUAS CARBÓNICAS SELECTAS DEL MUNDO

5.1.1 FRANCIA

5.1.1a Perrier

Introducción.

Denominados originalmente “Les Bouillens” (Los Hervideros) de Nîmes, estos manantiales son el origen del agua se envasa bajo la denominación de Perrier. El agua Perrier es la marca de agua carbónica más conocida del mundo, constituyendo la principal productora de agua carbónica a nivel mundial. Un 40 % de su producción se exporta a un centenar de países, principalmente a EE.UU., a donde se destina un 25 % de la producción. Perrier es una marca genérica: en gran parte de occidente pedir agua Perrier en un restaurante equivale a solicitar agua con gas.

El manantial primigenio se encuentra en la llanura del río Vistre, a unos 5 km al NE de la ciudad de Vergèze (Nîmes). Inicialmente estaba compuesto de cuatro manantiales, tres de los cuales estaban unidos y recibían el nombre de Les Bouillens (Enciclopedia Espasa, 1934). Estos fueron usados como baños en tiempos romanos y se sabe que sirvieron a las tropas de Aníbal durante su avance hacia Roma (218 AC). Fue declarada minero-medicinal el 23 de junio de 1863, junto al permiso de explotación que se le entregó al alcalde de Vergèze. En 1894 el Dr. Louis Perrier alquiló la fuente y comenzó la comercialización del agua. En 1906

se fundó la Compañía de la Fuente Perrier en homenaje al doctor Louis Perrier, pero con capital y gestión inglesa.

La planta envasadora actual ocupa una extensión en planta de 20 Has y la producción anual es de 325 millones de litros al año (Green y Green, 1994).

Marco Geológico e hidrogeológico

Les Bouillens se encuentran en una cuenca terciaria con sedimentos en disposición horizontal. Los sedimentos terciarios se encuentran en contacto discordante con calizas cretácicas que parecen aflorar en los montes de Les Garrigues. Bajo estas calizas aparecen niveles de rocas volcánicas.

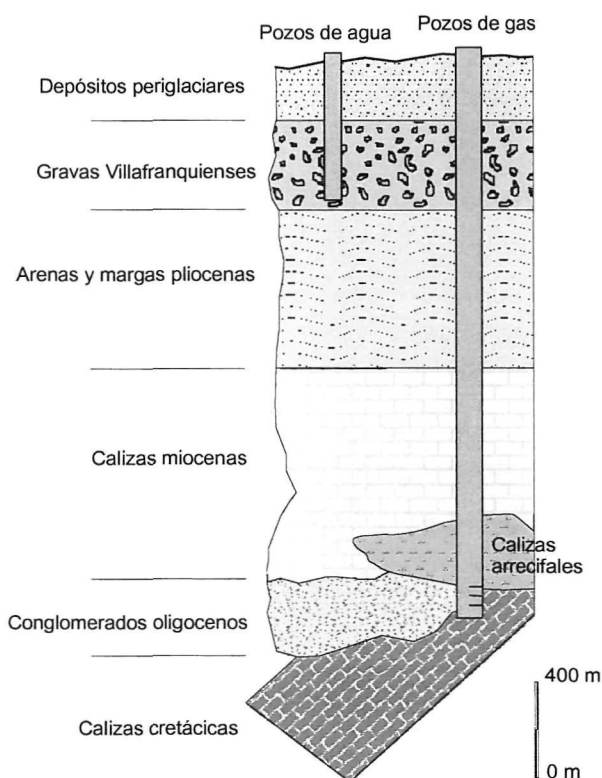


Figura 5.1 Corte geológico de las fuentes de agua y gas de Perrier (La Moreaux, 1992).

La fuente primigenia de Les Bouillens tenía 22 l/s de caudal a una temperatura de 16 °C, constante durante todo el año. La surgencia descarga al río Vistre. Debido al aumento de consumo y al no poder satisfacer la demanda, desde 1956 Perrier envasa un agua carbónica que realmente procede de la adición de un dióxido de carbono natural a un agua sin gas, ambos extraídos por separado (Figura 5.1). El agua se extrae de un acuífero artesiano somero, en las gravas del Villafrankense, mientras que el gas se obtiene de unas calizas cretácicas. Estas se encuentran en contacto con granitos, por lo que se ha propuesto que el CO₂ procede del metamorfismo de contacto. El pozo de captación de agua está entubado en acero y las ranuras se encuentran situadas entre 10,9 y 22 m de profundidad.

5.1.1b Vichy Celestins y Saint Yorre

La cuenca de Vichy es un área sobre roca granítica recorrida por el río Alier, dentro de la cual, en una extensión de 15.000 ha existen unos doscientos manantiales de aguas carbónicas y/o ferruginosas y todas ellas con una composición análoga. Tal es así, que el gobierno francés permite la denominación de agua mineral a todas las aguas envasadas de esta zona sin constreñir que esta proceda de una captación puntual. En el área existen dos localidades donde la explotación de las aguas carbónicas es especialmente importante: a) La villa balneario de Vichy, donde se envasa la marca Vichy Celestins y b) La envasadora de la marca Saint Yorre.

En Vichy existen aguas carbónicas frías y calientes, todas con un ligero olor a H₂S y cuyo caudal conjunto alcanza tan solo 3 l/s. Los manantiales más célebres son:

| <u>Fuente</u> | <u>Situación</u> | <u>T °C</u> | <u>Q (l/s)</u> |
|---------------|------------------------|-------------|----------------|
| Grande Mille | Hall des Sources | 41 | 0,67 |
| Lucas | “ | 28 | 0,4 |
| Mes Dames | “ | 16 | 0,2 |
| Puit Chomel | “ | 43 | 1,25 |
| Hospital | Plaza del Hospital | 33 | 0,57 |
| Celestins | Bulevar Estados Unidos | 18 | 2,35 |
| Parc | Parque Viejo | 21 | 0,04 |
| Hau Terne | Hauterine | 14 | n.d. |
| Lardy | Bulevar Estados Unidos | 23 | n.d. |

(Enciclopedia Espasa Calpe, anexo 1934, voz Vichy)

El manantial de Saint Yorre fue descubierta por un farmacéutico local en el siglo XIX. Al principio las aguas eran envasadas a mano directamente desde los manantiales y con el color rojizo del hierro que precipitaba. Actualmente se recurre a explotar pozos perforados, se eliminan el hierro y el CO₂ del agua se reinyecta en una fase posterior el gas con una concentración de 3,5 g/l.

5.1.1c Badoit

Se trata del agua de un manantial situado en Saint Galmier, al pie de de los Montes de Lyonnais. La fuente ya fue conocida por los romanos, tal como delata la presencia de ruinas de baños cercanas. El manantial primigenio fue comprado por August Saturnin Badoit en 1837, constituyéndose en la primera marca de agua envasada en Francia y llegando ya en el año 1859 a una producción de 1 millón de botellas al año.

El contexto geológico de las aguas de Badoit consiste en una pequeña cuenca sedimentaria sobre un zócalo con tres tipos de granitos, tal como se recoge en la figura 5.2. Las aguas se recargan sobre los afloramientos graníticos y circulan por las discontinuidades hasta mezclarse con el gas CO₂ profundo que emerge por importantes fracturas del zócalo.

El manantial original brota justamente en la falla que pone en contacto el zócalo con el relleno de la fractura.

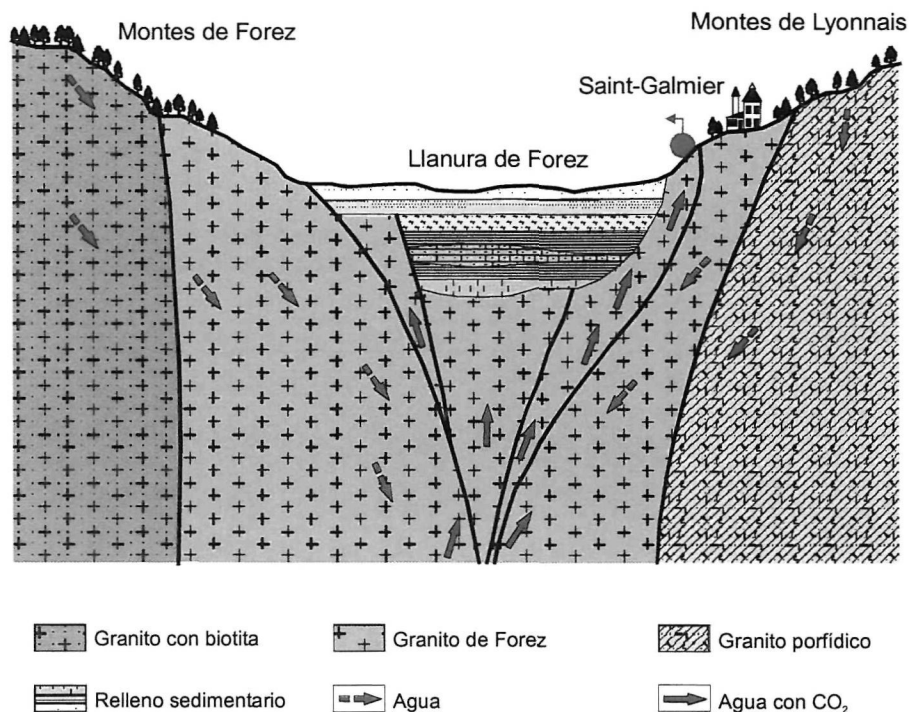


Figura 5.2 Corte geológico mostrando el origen del agua carbónica de Badoit.

En el siglo XIX el envasado del agua lo realizaban los operarios a mano en el fondo de un pozo de 27 m de profundidad desde donde se ascendían las botellas con la ayuda de poleas. El suministro actual se realiza mediante un pozo de 153 m de profundidad, entubado en acero inoxidable, que capta el agua justamente en el contacto entre los sedimentos de la cuenca y el granito del basamento. La producción total asciende a 260×10^6 l/año, y ya no se puede obtener mas pese a la demanda, de manera que se están buscando nuevos recursos mediante pozos.

Las aguas de Badoit se caracterizan por ser frías, con temperaturas de tan sólo 16 °C, con un bajo contenido en HCO_3^- y 2,5 g/l de CO_2 libre.

5.1.1d Royat

El balneario de Royat-Chamalières se ubica a 3 km. al SW de Clermont-Ferrand, en el límite de la cadena montañosa de los Puys de la Limagne. Puys es una alineación de pequeños volcanes con dirección N-S sobre una llanura granítica. La actividad volcánica es reciente (Cuaternaria) y consistente en emisiones de lavas basálticas y andesíticas.

Las aguas carbónicas brotan en 5 puntos:

- Source Eugenie, sondeo de 30 m de profundidad.
- Source Cesar, sondeo de 78 m.

- c) Source Saint Mari, un pozo de tan solo 7 m.
- d) Source Auraline, la captación más profunda con 95,8 m.
- e) Source Saint-Victor

El flujo de gas es importante, del orden de 1,5 a 2 veces el de agua, por lo que cabe esperar un fenómeno de *air-lift* que favorece el ascenso de las aguas carbónicas. El caudal de gas se estima en 150 m³/h (41,7 l/s).

El balneario se ubica sobre una cuenca terciaria arcósica, pero muy cerca de su borde, de manera que los sondeos Cesar y Auraline penetran en el zócalo granítico. El agua parece proceder por circulación profunda en las fracturas que cortan el zócalo. De hecho, el balneario tan solo se abastece de esos dos sondeos, con un caudal de 80 m³/h. (22,2 l/s).

Los análisis de isótopos estables (δD , $\delta^{18}O$) indican que se trata de agua meteórica, infiltrada en los relieves circundantes, pero sin poderse precisar la altitud de origen. La relación $^{34}S/^{32}S$ en el sulfato disuelto indica que este tiene un origen “mineral profundo y no litológico”.

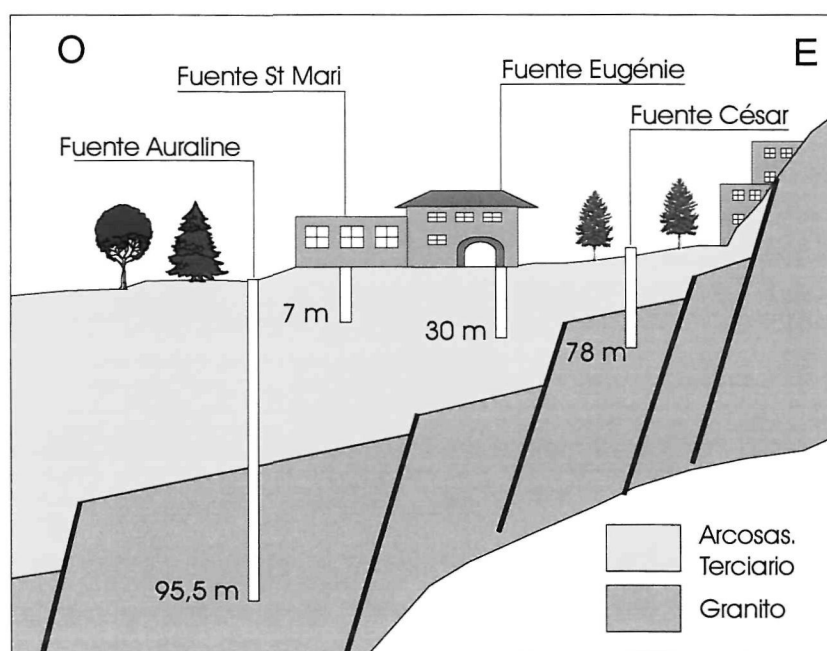


Figura 5.3 Corte geológico de Royat (www.royat.fr).

5.1.2 REGIÓN VOLCÁNICA DE LAS ARDENAS

En la región de Las Ardenas se localizan cuatro importantes aguas carbónicas que actualmente se envasan. Situadas en la misma región volcánica y separadas por una escasa distancia (Figura 5.), muestran sin embargo unas calidades químicas muy diferentes, sobre todo Spa y Bru de Apollinaris y Gerolsteiner. Sin embargo el CO₂ parece tener un mismo origen, asociado a un vulcanismo terciario.

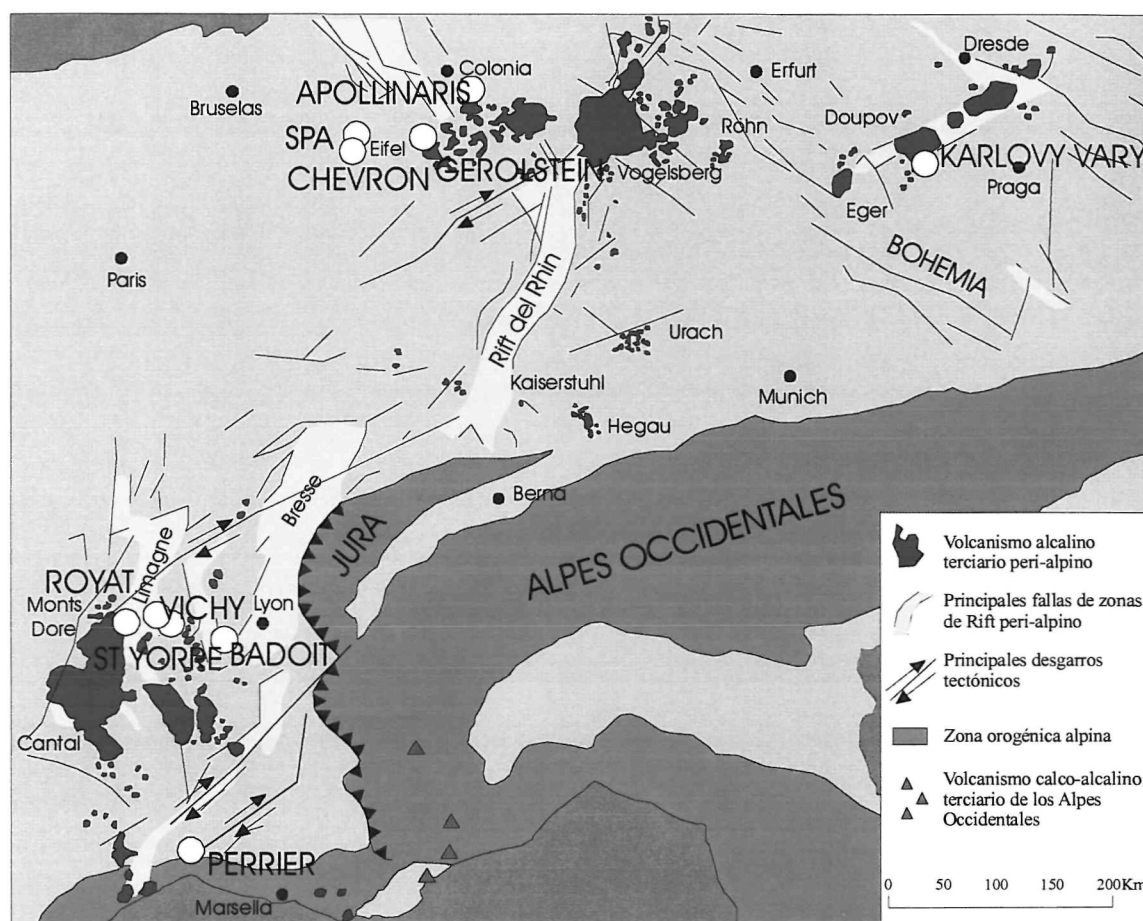


Figura 5.4 Mapa geológico mostrando la relación de las aguas carbónicas europeas con el vulcanismo reciente (modificado de BRGM, 2003).

5.1.2a Spa (Bélgica)

En 1326 un herrero curó su salud bebiendo el agua de una fuente ferruginosa en los bosques de las Ardenas. Al lugar se le llamó “Spa”, que en belga significa “fuente”. El lugar alcanzó tanto renombre que el término *spa* significa balneario en varios idiomas y países.

En la zona existen varias fuentes carbónicas, en las que se las da el adjetivo de “pouhon”, que en belga significa “hervidero”. En todo el área hay también unos 300

manantiales ferruginosos ricos en CO_2 . A las más antiguas y caudalosas se las ha dado los siguientes nombres (Lund, 2000a):

- Le Pouhon Pierre-Le-Grand (Hervidero Pedro el Grande) en homenaje a la visita de este zar ruso en 1717. Está en un edificio balneario en el corazón de la ciudad.
- Le Pouhon Marie-Henriette. En homenaje a la esposa del rey Leopoldo II, el cual falleció en el balneario. El manantial está junto al lago Warfaaz y las aguas son conducidas hasta los baños por una tubería de 3 km de longitud. Este agua es carbónica y la mas salina de la región.
- Le source de la Geronstère. Es poco ferruginosa y poco carbonatada. Contiene H_2S que intoxicaba (e incluso provocaba alucinaciones) a algunos de los bañistas. La Fontaine de la Sauvenière. Altamente ferruginosa y ubicada en la antigua fuente.
- La Fontaine de Groesbeech. También llamada “Pecquet” por sus propiedades diuréticas y situada a pocos metros de Sauvenière.
- La Source de la Reine. Es la que se embotella bajo el nombre de Spa-Reine. Sita en el interior de los Baños, a su vez situados en medio de la población.

El agua se embotella y exporta desde 1583. Actualmente se embotellan seis marcas, de las cuales (las mas importantes) Spa-Reine no es carbónica, Marie-Henriette es naturalmente carbónica y Barisart se envasa con CO_2 añadido (Green y Green, 1994).

El contexto geológico donde brotan los manantiales de Spa se caracteriza por un basamento formado por rocas de bajo grado de metamorfismo: cuarcitas y filitas (Figura 5.5). Sobre éstas se deposita un nivel de arcillas mesozoicas con contacto discordante y a continuación aparecen arenas terciarias. En la parte final de la serie aparecen niveles de turbas.

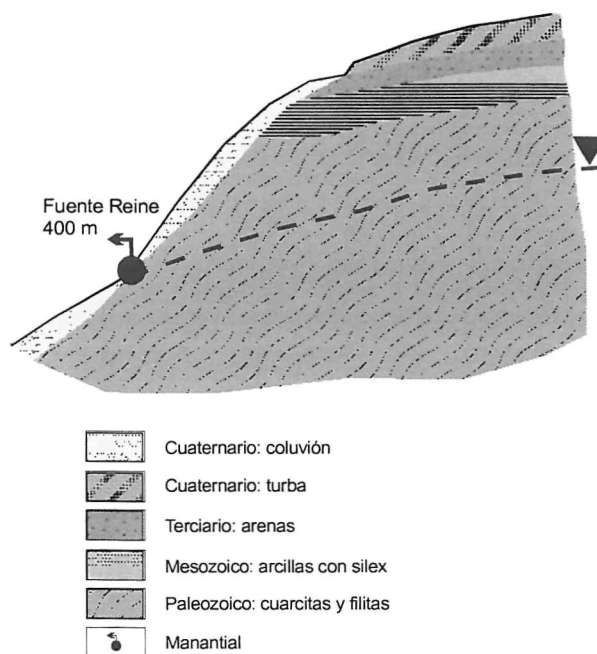


Figura 5.5 Corte geológico de Spa.

5.1.2b Bru (Chevron, Bélgica)

Estas fuentes son conocidas desde la época romana, algunos de cuyos mapas las señalan como “fontanes accidii” en Chevron. Al igual que con las aguas de Spa, éstas también comenzaron a exportarse envasadas desde el siglo XVII, con destino principal a Francia, Rusia e Inglaterra. En el siglo XVIII ya se exportaban 150.000 botellas al año.

Son aguas muy ferruginosas, como las de Spa, con las sales rojizas de hierro muy visibles. La marca Chevron sólo contiene 0,1 mg/l de hierro en sus botellas, pero es debido a que se elimina antes del envasado. Lo mismo sucede con el CO₂, que luego es reinyectado. Las aguas, aunque impregnadas de CO₂ de origen volcánico, emergen frías, a unos 10 °C. Al parecer las tres fuentes en explotación son tres pozos excavados de unos 7,5 m de profundidad a pocos metros de la planta embotelladora.

Los emplazamientos de las fuentes se llaman: Source Moines, Source Sart y Source Monastère. Se comercializan tres tipos de aguas (Green y Green, 1994):

Chevron, “still” (sin gas).

Chevron carbonated, con 7 g/l de CO₂.

Bru, con 4,4 g/l de CO₂ (exactamente el contenido de las Source Moines y Sart).

Además, se embotella una marca específicamente destinada al el mercado británico, llamada Sainsbury’s Monastère, con el contenido exacto de dióxido de carbono que tiene la Source Monastère, que son 5,7 g/l.

5.1.2c Apollinaris (Alemania)

La fuente primigenia fue descubierta por el granjero propietario del lugar en 1852 y pronto se envasó en jarras de barro. Al poco tiempo de comercializarse ya se la conoció con el nombre de “The Queen of Table Waters”. En Londres alcanzó una gran popularidad, siendo la preferida de la familia real, e incluso llegando a ser una bebida de moda llamada *polly*, consistente en una mezcal de Apollinaris y whisky.

Actualmente su principal mercado es la propia Alemania y la producción es muy alta, de 375 millones de l/año.

La fuente está en las afueras de Bad Neuenahr, en el valle del río Ahr. La captación inicial fue un pozo de 4 m de profundidad en un substrato de calizas. El agua se capta en una cuenca sedimentaria donde circula por rocas sedimentarias, gravas y arenas (www.apollinaris.de).

Los análisis isotópicos datan al agua en una edad mayor de 30 años (Green y Green, 1994).

5.1.2d Gerolsteiner (Alemania)

La surgencia se encuentra en la pequeña ciudad de Gerolstein, junto a las montañas de Eifel. Aunque conocida desde la antigüedad, la explotación se inició a mediados del siglo XIX. Actualmente se explotan 10 pozos de entre 80 y 180 m de profundidad, muy próximos a la fábrica 1, desde donde se canalizan por tuberías a las fábricas 2 y 3, a 3 km de distancia. Los pozos de captación deben volver a perforarse y reconstruirse cada 20 años, debido a los daños causados por el CO₂ del agua. El agua sale a una temperatura constante de 11 °C.

Los sondeos atraviesan un sustrato formado por rocas calcáreas de edad Paleozoica.

En Gerolstein se producen tres productos principales:

- a) Gerolsteiner Stern Quelle, con 4 g/l de CO₂.
- b) Gerolsteiner Sprudel, con 8 g/l de CO₂. (“Sprudel” en alemán significa burbuja).
- c) St. Gero, un agua calificada como medicinal (“heilwasser”), con alto contenido en Ca²⁺, Mg²⁺ pero poco CO₂ gas.

Este es el agua mineral más vendido en Alemania. El grupo Gerolsteiner produce 720 millones de litros al año (9 % del mercado alemán) de los cuales 560 millones de litros corresponden a aguas carbónicas producidas en este lugar (Green y Green, 1994).

5.1.3 OTRAS AGUAS CARBÓNICAS EUROPEAS

5.1.3a Claudia (Italia)

El Acqua Claudia es conocida y explotada desde la antigua época romana. Se trata de un agua ligeramente carbónica, que emerge a una temperatura constante de 23,7 °C procedente de rocas volcánicas. Se embotella desde 1910 pero en 1965 se perforó un nuevo pozo, de 34 m de profundidad, desde donde se bombea y canaliza cuidadosamente para mantener el nivel gaseoso natural (Figura 5.5). En los años ochenta se descubrió una segunda fuente, que se comercializa bajo el nombre de Acqua Guilia.

Aproximadamente un tercio de la producción es de agua con su nivel carbónico natural y unos dos tercios se refuerzan en contenido gaseoso para su comercialización, principalmente en la propia región.

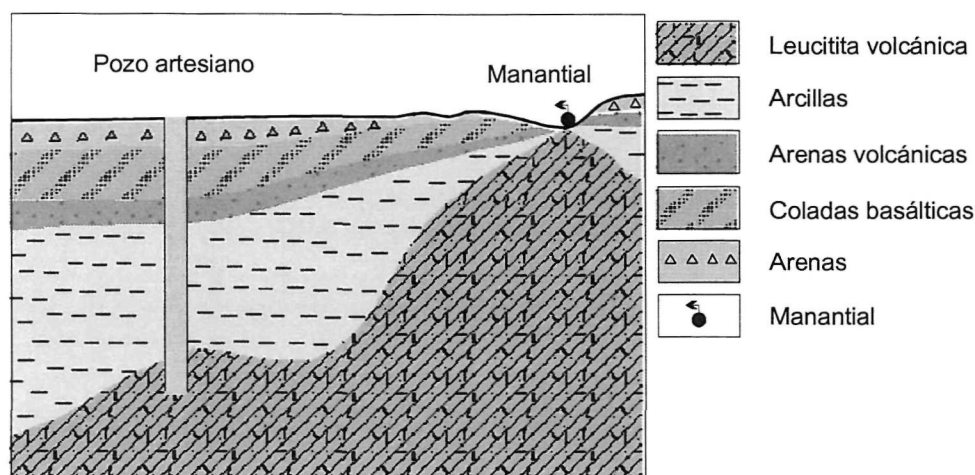


Figura 5.5 Corte geológico del acuífero de Claudia (Green y Green, 1994)

5.1.3b Karlovy Vary (Krusné Hory Rift, Rep. Checa)

Introducción

Karlovy Vary (“vary” en checo significa “hirviente”) es uno de los principales balnearios checos, también conocido con el nombre alemán de Carlsbad o Karlsbad. Está situado a 142 km de Praga. El castillo fue fundado por el Emperador Carlos IV en 1348 junto al cauce del río Tepla y desde entonces se usa la fuente con usos terapéuticos.

Los primeros estudios del agua se remontan al año 1522 y el primer análisis data de 1749. En la misma época se hizo la primera medición fiable de su caudal, con el resultado de 2.200 l/min (36,6 l/s). Inicialmente había dos manantiales junto al río Tepla. Posteriormente, en el siglo XVI, se excavaron una serie de pozos someros, de entre 5 y 8 m de profundidad, en cavidades de los niveles de aragonito. El traslado de las aguas producía problemas de fugas y rellenos por precipitaciones en las canalizaciones.

En 1912 R. Kampe diseñó un sistema para extraer el CO₂ y llevar al balneario agua únicamente con CO₂ disuelto. Entre 1935 y 1939 se realizó la impermeabilización del cauce del río con una mezcla de cemento y arcilla para evitar la descarga directa de las aguas carbónicas al cauce del río. Entre 1975 y 1978 se efectuó un nuevo sellado con cemento y arcilla a la altura de las surgencias, entrando algo de la mezcla selladora por las cavidades existentes en el aragonito de los pozos someros.

También en 1982 se efectuaron nuevos sellados del cauce y de los antiguos pozos someros. En el bienio 1981-82 se perforaron cuatro sondeos inclinados que por primera vez captaban el agua a más de 8 m de profundidad. Estos tienen entre 50 y 100 m de profundidad. Previamente se habían perforado doce sondeos de prospección de entre 60 y 130 m (Vylita, 1985). Entre 1984 y 1986 se perforaron nuevos sondeos profundos a la altura de los manantiales.

En la actualidad se envasan tres aguas carbónicas en Karlovy Vary: Mattoni, Magnesia y Mlýnský. Además de las aguas carbónicas, en el área se explotan los siguientes productos derivados de las manifestaciones carbónicas:

- CO₂ industrial que se produce a un ritmo de 5.000 l/min.
- Aragonito y calcita, componentes de los depósitos coloreados, denominados *vřidlovec*, que se usan en la joyería y la orfebrería típica de la zona.
- Sales minerales, que en su mayoría se exportan para tratamientos curativos, con una producción de 180 Tm/año.

Contexto geológico

Se trata de un zócalo granítico en el marco del cinturón Hercínico o Varístico. Los granitos se intruyeron en el carbonífero y pérmico. Los manantiales se sitúan concretamente sobre el denominado plutón de Karlovy Vary, que intruyó en dos cuerpos de entre 250 y 300 millones de años de edad. El plutón aflora en una superficie de unos 1.000 km² y está formado por granitoides porfíricos, moscovíticos biotíticos y de dos micas (Figura 5.6). El plutón está localmente alterado con caolinitizaciones que llegan a 50 m. de profundidad. Las fracturas en el granito están abiertas en superficie e incluso hasta profundidades de 370 m.

La tectónica alpina, de tipo germánico, generó una serie de fallas normales, que originan cuencas rellenas de sedimentos y coladas basálticas por una de las cuales circula el río Tepla.

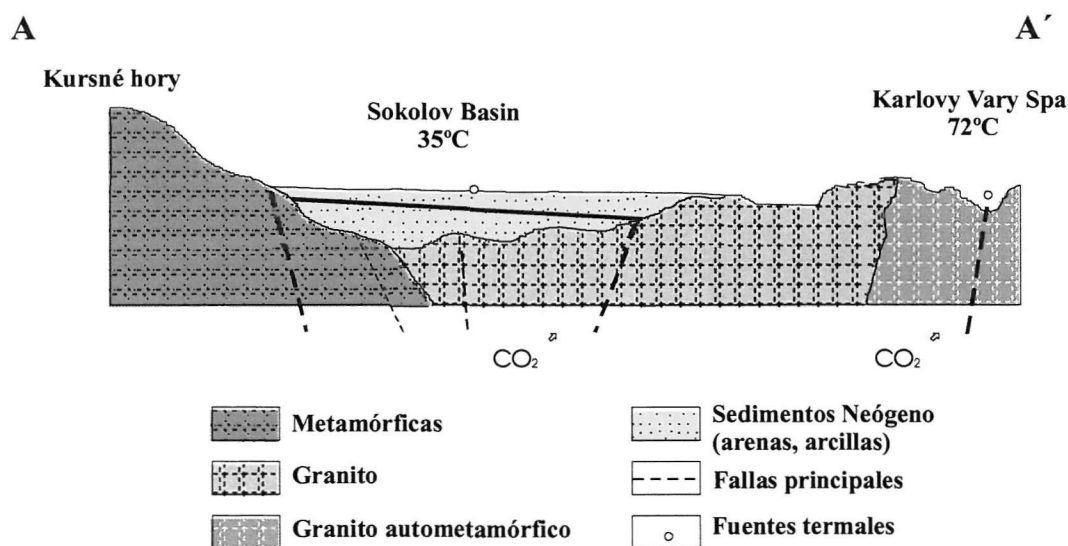


Figura 5.6 Marco geológico general de los manantiales carbónicos de Karlovy Vary (Hrkal, 1997).

Hidrogeología e hidroquímica

Existe una serie de fallas locales de dirección NNW-SSE que es denominada como “línea de manantiales termales de Karlovy Vary”. Estas fallas locales se cortan en los puntos de surgencia con las fallas regionales de dirección NE-SW (Omersky Rift).

Se ha descrito la existencia de dos flujos de agua en el granito:

- a.- un flujo somero de aguas más frías
- b.- un flujo más profundo con las aguas carbónicas de carácter termal.

Vylita (1985) clasifica los manantiales en dos grupos de acuerdo con las características de las aguas:

- a) *Hot springs*, aguas con 73 °C de temperatura, caudal total de 33 l/s de agua y 40 l/s de gas CO₂.
- b) Fuentes menores, únicamente usadas para bebida. Presentan temperaturas de 40 a 68 °C y caudales individuales entre 0,04 y 0,4 l/s. Se interpretan como provenientes de fracturas secundarias de la falla principal.

En el entorno de Karlovy Vary se han identificado un total de 132 manantiales, de los cuales los 12 principales tienen un caudal total de 2.000 l/min.

Uno de los manantiales origina un “geyser” llamado “Vridlo” (Boiling source), muy visitado por los turistas, con una relación de agua caliente:gas CO₂ de 1:3. Esta surgencia tiene capacidad para descargar 100 l/min de agua hasta 15 m de altura (restringida a 10 m por la edificación). La mayoría de los manantiales tienen una relación volumétrica de agua:gas CO₂ entre 1:1.24 y 1:1.33. Los nuevos pozos presentan un ratio agua/gas de 1:2,27. Los sondeos de investigación, realizados previamente a los de captación de 1981, obtuvieron 50 l/s a 59,5 m el sondeo HJ25 y agua a 132 m el HJ24 (Figura 5.7).

Los cuatro sondeos inclinados realizados para producción en 1982 aportaron 1.700 l/min de agua y 4.750 l/min de gas CO₂ (1:3). La inclinación de los pozos fue de 20-30°, captando agua a 48, 55 y 88 m de profundidad. La presión del agua termal en la cabeza de los pozos alcanza valores de 0,2 mPa. La desgasificación del CO₂ tiene lugar a una profundidad de entre 44 y 88 m. El CO₂ libre en los puntos de agua varía entre los 600 y 1.400 mg/l, la temperatura entre 40 y 73 °C y el TSD en torno a 6 g/l.

En el punto de emergencia de las aguas termales precipita aragonito así como calcita y óxidos de hierro. La precipitación de aragonito sólo tiene lugar en las surgencias con temperatura superior a 50 °C. Los depósitos de aragonito acumulan un espesor de 25 mm cada 3 años en algunos manantiales. Mediante la datación de estos depósitos se estima que las surgencias carbonatadas llevan activas entre 40.000 y 250.000 años.

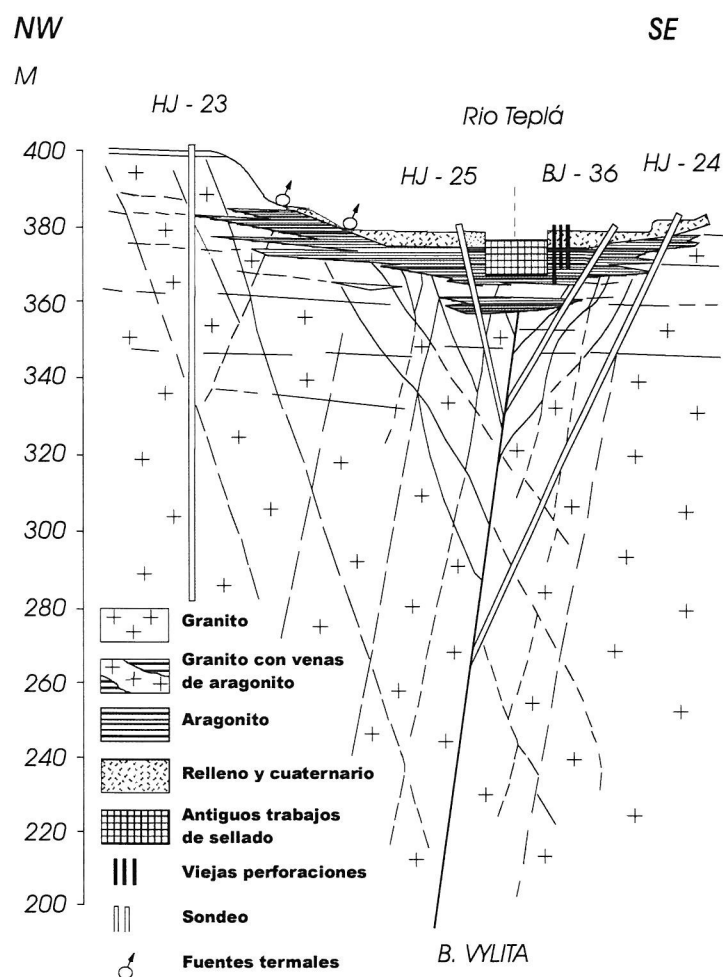


Figura 5.7 Esquema geológico mostrando las captaciones de aguas carbónicas de Karlovy Vary (Vylita, 1985).

5.1.3c Frantiskovy Lázně (Krusné Hory Rift, Rep. Checa)

La localidad de Frantiskovy Lázně se ha desarrollado alrededor del balneario, uno de los más antiguos de la República Checa. Las aguas están documentadas desde 1196 y en el año 1600 ya se estableció una planta de envasado. El balneario se fundó en 1783

La surgencia de aguas frías y ricas en Na^+ y SO_4^- se encuentra en una cuenca sedimentaria del Terciario, que tiene un espesor de 80 m en las proximidades del balneario (Figura 5.8). El CO_2 profundo parece provenir de las discontinuidades que existen a lo largo de del contacto del granito con el manto filático, y asciende hasta formar acumulaciones secundarias en la secuencia sedimentaria del Terciario.

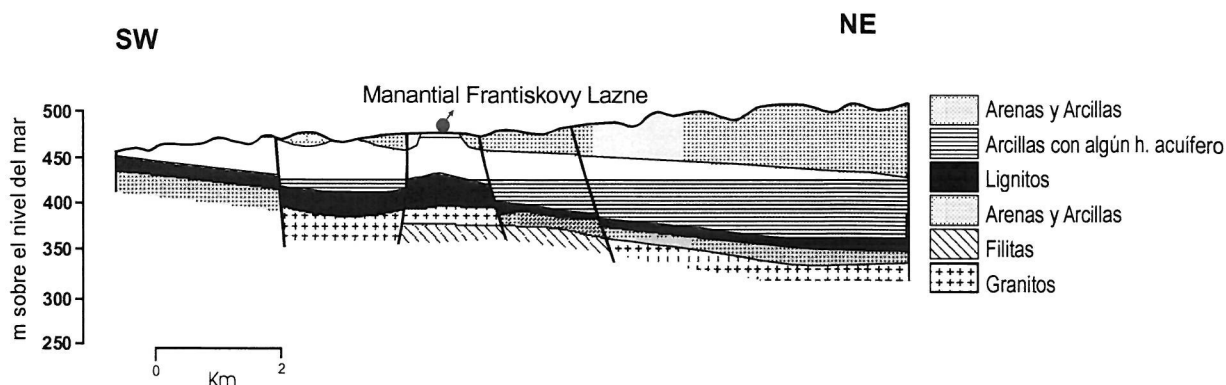


Figura 5.8 Corte geológico del área de Frantiskovy Lazne (Hrkal, 1997).

5.1.3d Buzias (Rumanía)

Introducción

El Balneario de Buzias se encuentra situado en el SE de la Llanura Rumana, aproximadamente a 30 km al SE de Timisoara. En 1811 el Profesor Paul Kiteibel analizó el agua de tres pozos someros y reveló su carácter carbónico, con más de 1 g/l de CO_2 , y su valor terapéutico, lo que marcó el desarrollo de la localidad. Entre 1830 y 1839 se excavaron dos pozos, denominados San José y San Miguel.

El embotellado de sus aguas dio comienzo en 1840. Debido a los incesantes requerimientos de agua, en 1903 se perforó un pozo de 103 m de profundidad que producía un flujo artesiano (40 m sobre la superficie) con un caudal de 6,6 l/s de agua carbónica. En 1908 se perforó otro pozo que se aprovechaba para envasar 2.000 botellas diarias de 1 l y 600 Kg de CO_2 . Para evitar los inconvenientes de los depósitos de hierro se instaló una planta de filtración y reimpregnación de CO_2 .

En los años sesenta se perforaron cuatro nuevos pozos con profundidades que van desde 75 a 120 m y entre los ochenta y los noventa se perforaron 22 nuevos pozos para investigación y producción, muchos de los cuales se sellaron con el objeto de preservar el CO_2 y las características químicas de las aguas. Las aguas carbónicas siguen explotándose en cinco pozos, cuatro de los cuales alimentan también al balneario y el quinto es exclusivo para envasado.



Figura 5.9 Edificio principal del Balneario de Buzias, en una fotografía de principios del siglo XX.

Actualmente, las cifras de producción de agua mineral se sitúan en 30×10^6 l/año y las de CO_2 en 1×10^6 Kg/año (aproximadamente 2,8 Tm diarias, Feru y Feru, 1997).

Contexto geológico e hidrogeológico

Las aguas minerales se encuentran sobre la terraza superior del río Timis, que fluye a lo largo del Valle Salcia. La región comprende formaciones metamórficas (esquistos y gneises), que afloran al SE del balneario en la colina Silagiu de 325 m de altitud. Sobre las rocas metamórficas se asientan depósitos sedimentarios del Plioceno y Cuaternario.

Los depósitos del Plioceno son la fuente principal de las aguas, constituyendo un acuífero con características hidrogeológicas complejas. Una pequeña parte de la recarga se produce en el recubrimiento Cuaternario, ocurriendo la mayor parte de modo directo alrededor de la base de la colina Silagiu.

El horizonte inferior del acuífero, el que se asienta directamente sobre el basamento cristalino, tiene un alto gradiente hidráulico ascendente, lo que se refleja en los flujos de tipo artesiano, causados naturalmente por las grandes cantidades de CO_2 liberado que ayudan a la elevación del agua.

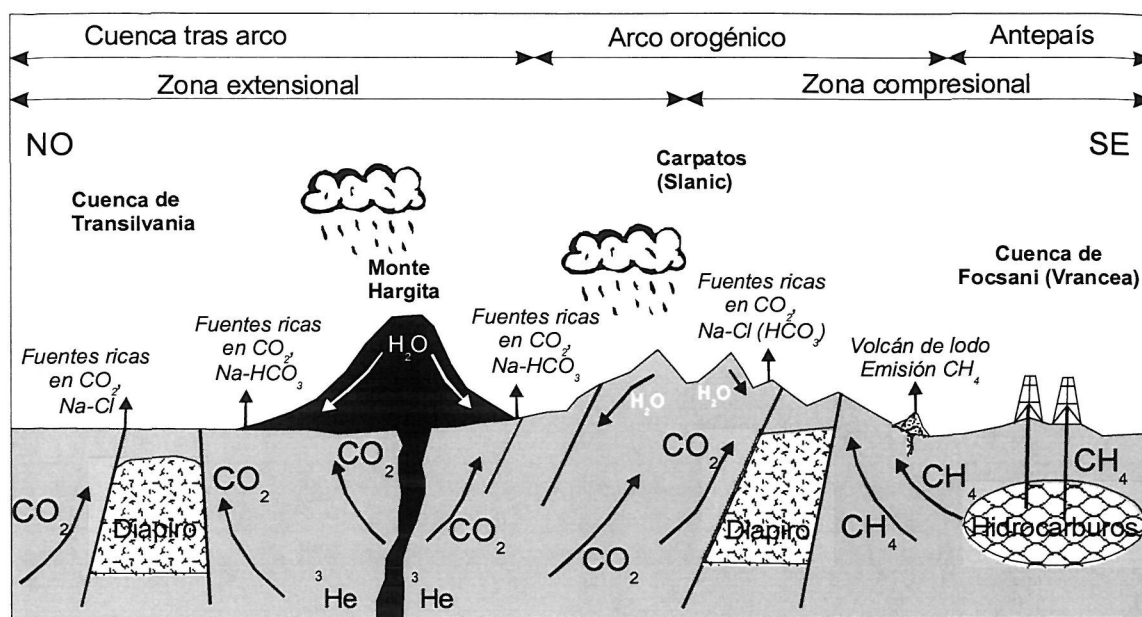


Figura 5.9 Modelo conceptual de las aguas carbónicas de Rumanía (Vaselli et al., 2002).

Las aguas carbónicas son debidas a emisiones de gas tipo mofeta, aprovechando la principal fractura regional, de dirección N-S, que pasa por Lipova, Buzias y llega a Vrset, en la antigua Yugoslavia. En la misma fractura ha habido erupciones de basalto en el Cuaternario.

Los caudales de explotación varían entre los 2 a 6 l/s en los pozos bombeados y los 0,1 a 2,5 l/s para los pozos artesianos. Las reservas explotables de un modo sostenible se han calculado en 9 l/s de agua entre todos los pozos y 2975 m³/día de CO₂ (equivalente a 5,85 Tm/día).

5.1.3e Narzan (Rusia)

Introducción

La región de Mineralnye Vody es la principal fuente de aguas minerales y minero-medicinales de Rusia, donde además de balnearios se asientan numerosas plantas de envasado.

Los balnearios de las localidades montañosas de Pyatigorsk y Kislovodsk ganaron una gran popularidad hace ya 150 años. En la región también se encuentran las localidades balnearias de Yessentuki (o Essentuki) y Zheleznodsk. Essentuki es en la actualidad el agua medicinal más apreciada de Rusia, mientras que Narzan es el agua mineral más famosa de entre las muchas marcas del mercado.

Narzan eran originalmente una serie de manantiales de aguas minerales en el río Olkhova. El valle donde alumbraban se conocía como Valle de las Fuentes Narzan. Hace 200 años el río fue desviado alrededor de la fuente dando origen a un gran parque con balneario y

casas de baños. La planta de envasado se instaló en 1895. Actualmente, el agua Narzan, se envasa en la cercana Kislovodsk procedente de una serie de pozos perforados. Esta localidad es la que se encuentra más al Sur de la región Mineralnye Vody, a unos 800 m de altitud, en la base del borde norte de las montañas del Cáucaso Central y a unos 40 km del Monte Elbrus, el más alto del Cáucaso (5.600 m).

Marco geológico

Las montañas del Cáucaso son una zona de tectónica reciente, con actividad sísmica y volcánica. La región Mineralnye Vody, donde las estribaciones montañosas descienden abruptamente en forma de colinas, tiene la estructura de un monoclinal de ligera inclinación donde una cubierta sedimentaria de espesor creciente la recubre desde el basamento cristalino.

Los sedimentos que cubren Kislovodsk van desde el Jurásico al Cuaternario, y debido a las ligeras pendientes forma capas de poco espesor, entre 200 y 300 m, dependiendo de las ondulaciones del basamento. Estos sedimentos están constituidos por rocas terrígenas clásticas, calizas, dolomías y mármoles con horizontes arenosos y arcillosos (Figuras 5.10 y 5.11).

La región ha sufrido un volcanismo reciente a lo largo de las fallas principales de orientación N-S, datado desde el Terciario tardío hasta época Holocena. Esta actividad tectónica y volcánica es la causa de las aguas minerales de la región, incluyendo Narzan (Ferry, 1997).

En Mineralnye Vody se han localizado numerosos domos de pequeño tamaño de los que mana CO₂ de origen magmático hacia la superficie aprovechando las fallas, y que son la clave para la formación de las aguas carbónicas. Bajo Kislovodsk hay muchos de ellos, con intrusiones que a menudo se asocian con las fracturas. En las cercanas Pyatigorsk y Zheleznovodsk existen batolitos de rocas ácidas de edad Neógena. Estos se han emplazado empujando hacia arriba los estratos sobre los que intruyen. En ciertos casos este ascenso magmático ha llegado a elevar a la posición vertical a los estratos de sedimentos Cretácicos.

Hidrogeología e hidroquímica

Los iones principales son HCO₃⁻, SO₄⁼, Ca²⁺ y Mg²⁺ que provienen de la disolución de los carbonatos y yesos que se encuentran en los acuíferos de las aguas subterráneas ricas en CO₂. Las aguas subterráneas que se encuentran desconectadas de los depósitos de CO₂, fallas e intrusiones magmáticas, afloran como aguas de baja mineralización (Ferry, 1997).

Las aguas minerales de Kislovodsk han merecido numerosos estudios y exploraciones hidrogeológicas. En los alrededores de Kislovodsk se han perforado más de 200 pozos. La producción total usada para bebida, envasado y baños, es estimado en 2.500 m³/día (unos 30 l/s), encontrándose dentro de los niveles de explotación sostenible según los cálculos.

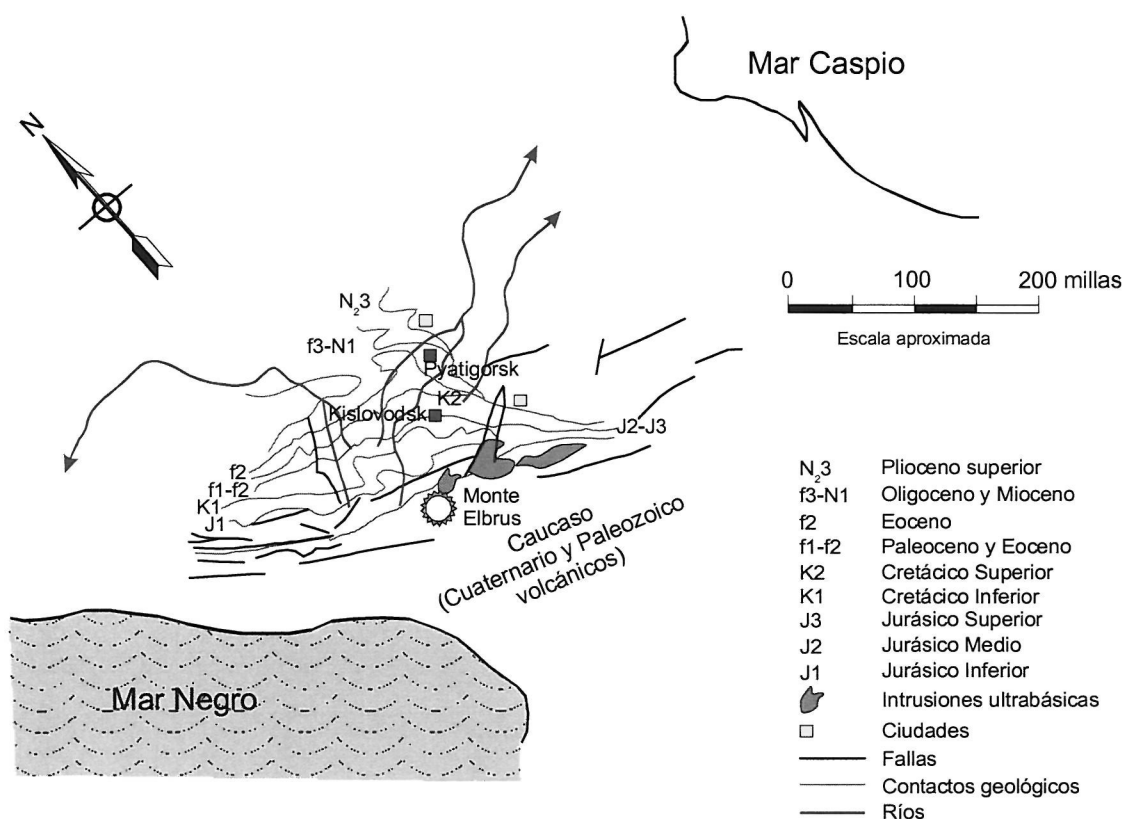


Figura 5.10 Mapa geológico de Kislovodosk (Narzan) y Pyatigorsk (Essentuki).

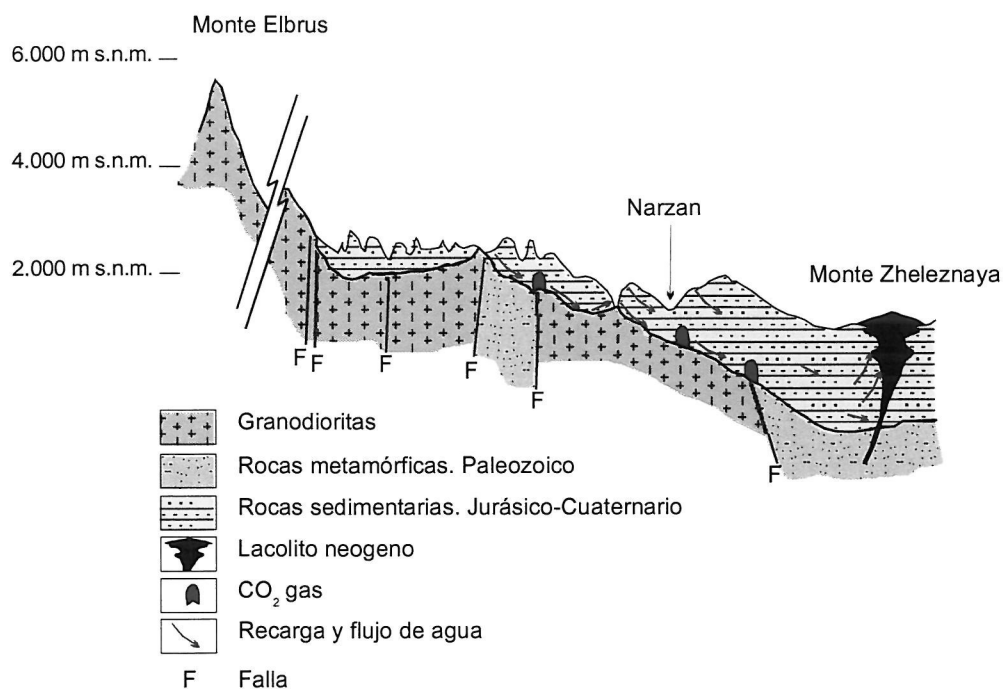


Figura 5.11 Corte mostrando el contexto geológico del agua Narzan (Ferry, 1997).

5.1.4 AGUAS CARBÓNICAS EN OTROS CONTINENTES

5.1.4a Saratoga (EE.UU.)

Introducción

Saratoga Springs es el balneario más importante de EE.UU. y ha dado lugar a una pequeña localidad con el mismo nombre. Además de la actividad balnearia, y de la industria de envasado de agua, la zona es un reputado centro vacacional, sobre todo de veraneo. El lugar se encuentra a unos 19 km al oeste del río Hudson, en el condado de Saratoga, Estado de Nueva York.

Según Ruscito (2003) la palabra “sa-ragh-to-ga” significa “place of running water” aunque para Back et al. (1995) también puede significar “place of Bearers”, “place of swift water” o “place of the medicine water of the Great Spirit”. Independientemente del significado, el lugar era conocido por los indios mohawk y otras tribus.

El primer europeo en visitar las fuentes fue William Johnson en 1767, y ya en 1790 se construyó un hotel, llamado Gideon Putnam Hotel. Pese a que estas aguas se han estudiado durante más de dos siglos, todavía se tiene poco conocimiento acerca de su hidroquímica (Ruscito, 2003).

Existe otro lugar con aguas carbónicas en EEUU llamado Saratoga del Este, en el estado de Colorado, llamado Manitou por los indios algonquin en honor al Gran Espíritu. Este lugar posteriormente también se ha llamado “garden of the gods” y fue el primer balneario de Colorado.

Geología

El basamento de Saratoga está constituido por rocas endógenas, con un precámbrico cristalino, areniscas y dolomías cámbricas y pizarras ordovícicas, todo ello plegado. Con posterioridad, la intrusión granítica que aflora en los montes Adirondack generó una estructura en domo con cinturones de rocas metamórficas concéntricos. Las últimas glaciaciones arrasaron el relieve dejando una suave topografía plana.

Un buen número de manantiales se encuentran alineados sobre la denominada Falla de Saratoga que se prolongan en la Falla McGregor, donde se localiza el Ballston Spa (Figura 5.12). Ambas son fallas de tipo normal.

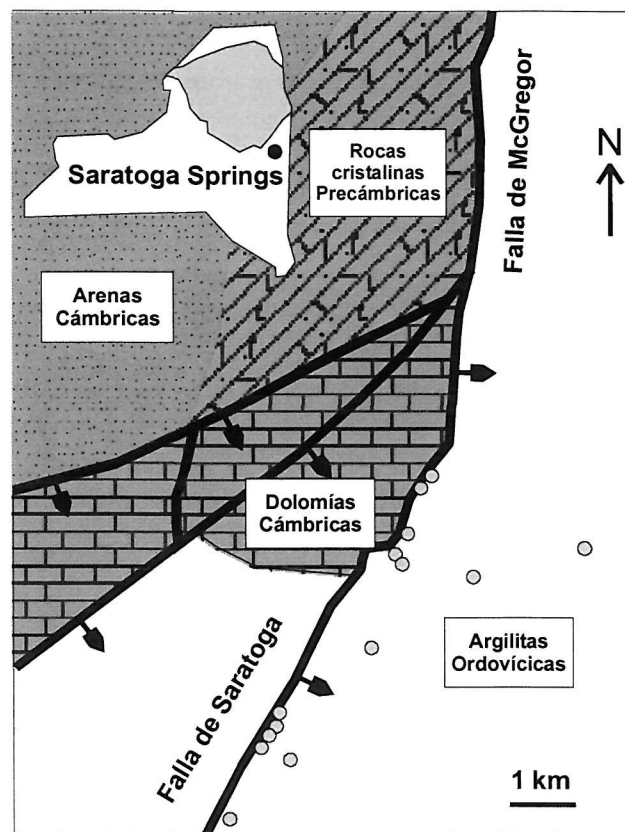


Figura 5.12 Esquema geológico de los manantiales de Saratoga Springs

Hidroquímica

Las aguas carbónicas de Saratoga tienen temperaturas entre 7 y 10 °C (Enciclopedia Espasa Calpe, voz Saratoga); en cambio según Lund (2000c), la temperatura es de 13 °C. En cualquier caso se trata de emergencias de aguas no termales.

Back et al. (1995) indican la existencia de 122 manantiales carbónicos en Saratoga, aunque posiblemente se refieran a antiguos pozos de extracción de CO₂ que luego se abandonaron. Esta captación provocó el descenso de caudal e incluso la desaparición de los manantiales. En 1909, en el auge de la explotación de las aguas de Saratoga, había 31 fuentes en el “Saratoga Spa State Park” y otras 18 fuentes y pozos surgentes en la propia localidad de Saratoga. En el año 2004 sólo quedan 5 fuentes en el Saratoga Park y 6 en la población de Saratoga Springs (Siegel et al., 2004).

Las aguas contienen predominantemente los aniones Cl⁻ y HCO₃⁻ y los cationes Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺. Sobre muestras de esta agua carbónicas se detectó, por primera vez, yodo en aguas subterráneas interiores de EE.UU. (Back et al., 1995).

Las aguas de las fuentes más mineralizadas presentan, según cálculos, P_{CO2} de 5 a 6 bares antes de la degasificación (Ruscitto, 2003). El carácter surgente de algunos puntos no es debido a la presión hidráulica sino al efecto del desprendimiento del CO₂. En el Parque de

Saratoga hay un geyser al que se le conoce como “el único situado al Este del Mississipi” dado que en la costa este norteamericana las manifestaciones geotérmicas son menores que en la costa pacífica.

Un reciente y completo estudio isotópico realizado por Siegel et al. (2004) muestra valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ CO_2 , que van desde 0,8 a -5,8 por mil, y elevados ratios $^3\text{He}/^4\text{He}$. Estos valores les sugieren a estos autores que el CO_2 disuelto en el agua procede del manto terrestre o de una antigua masa ígnea cristalizada en profundidad. Los isótopos estables del agua definen una línea de mezcla entre aguas meteóricas (70 %) y un componente isotópicamente más pesado en ambos elementos. Este detalle junto a la relación obtenida de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del estroncio disuelto versus $1/\text{Sr}$ es consistente con la hipótesis de que en la salinidad de estas aguas han contribuido notablemente las salmueras tipo Escudo Canadiense. Según los citados autores, las sales proceden de aguas marinas retenidas en las dolomías y selladas por las pizarras ordovícicas. Las salmueras posiblemente habrían descendido desde las montañas Adirondack hacia el sistema de fallas McGregor, donde descargan los manantiales de Saratoga. Este desplazamiento habría sido favorecido por la intrusión del domo de Adirondack.

5.1.4b Salton Sea (EE.UU.)

Las aguas carbónicas del campo geotérmico de Salton Sea son un ejemplo de aguas carbónicas en la costa oeste de los EE.UU. El contexto geológico no tiene parangón con ninguno de los puntos descritos en este capítulo, y menos aún con los casos ibéricos.

Salton Sea es un lago artificial que se produjo en 1905–1907 al romperse un canal que dirigía las aguas desde el río Colorado hacia los importantes regadíos del Imperial Valley. La rotura fue por una avenida y la pérdida de agua no pudo controlarse hasta 1907, cuando ya se había formado el actual lago salado. En su borde oriental se ubicaba el “Imperial CO_2 Field”. Entre 1934 y 1954 se explotó un sector del campo geotérmico del Salton Sea para la obtención de CO_2 comercial a partir de sondeos entre 150 y 210 m de profundidad. Entre 1934 y 1943 se obtuvieron $18,4 \times 10^6 \text{ m}^3$ de CO_2 procedentes de 43 sondeos comerciales de 2 años de vida media y 6 como máximo en operación. Muchos de los sondeos aportaban una mezcla de gas y agua caliente (Muffler y White, 1968).

El campo geotérmico se ubica sobre una potente serie de sedimentos detríticos (areniscas, limonitas y arcillas) deltaicos en una antigua desembocadura del río Colorado, sobre un surco tectónicamente activo y que llegan a alcanzar un espesor de varios km. El surco coincide con la prolongación de una de las ramas de la célebre Falla de San Andrés. A lo largo del surco se conocen dos campos geotérmicos:

- a) Cerro Prieto, ya en Méjico, donde se ubica un volcán cuaternario riodacítico alrededor del cual aparecen surgencias de aguas termales.
- b) Salton Sea, donde se registran temperaturas de 360 °C a tan solo 1,5-2,5 km de profundidad. En el área afloran cinco intrusiones cuaternarias de magma basáltico y riolítico llamadas “Salton Buttes”:
 - 1) Rock Hill,
 - 2) Mullet Island,
 - 3) Obsidian Butte,

4) Dos domos forman la denominada Red Island.

Dentro del conjunto de los sedimentos deltaicos aparecen otras emisiones de magmas de posible edad Pleistoceno inicial, mientras que el butte más reciente se ha datado en 16.000 años de antigüedad mediante el método K-Ar (www.vulcan.wr.usgs.gov).

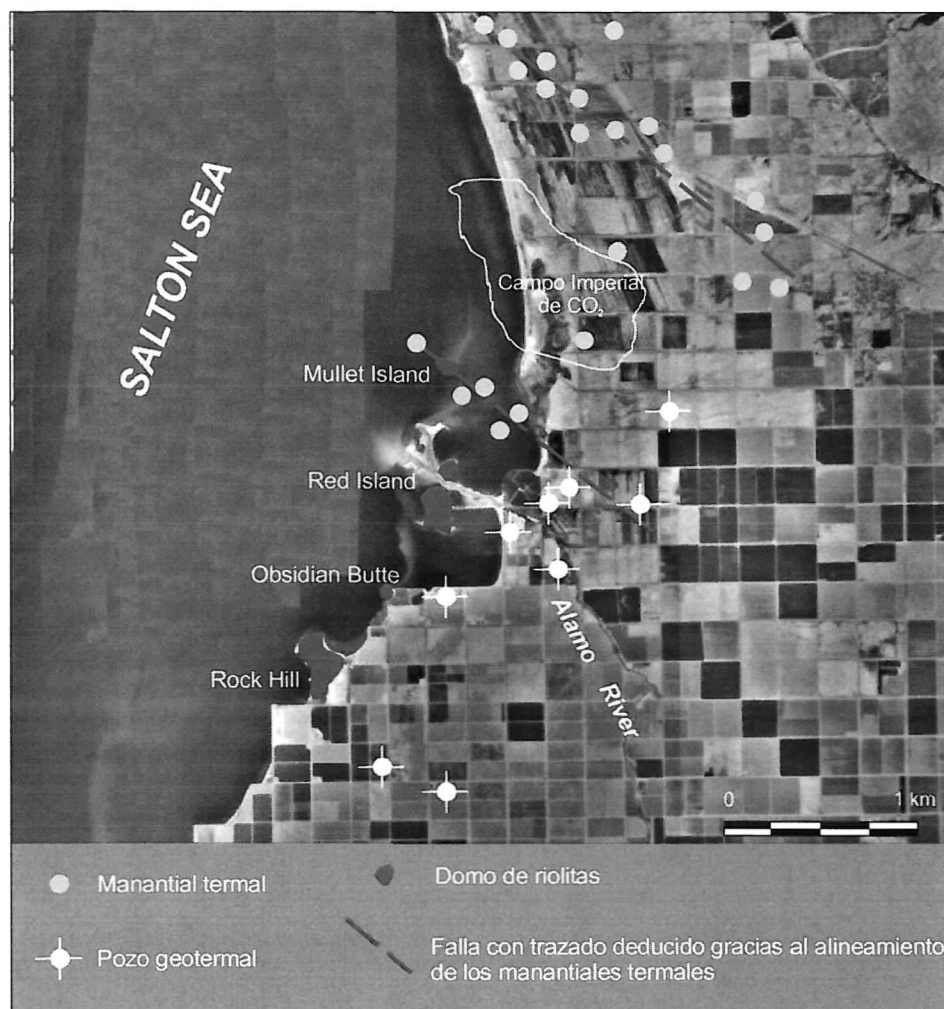
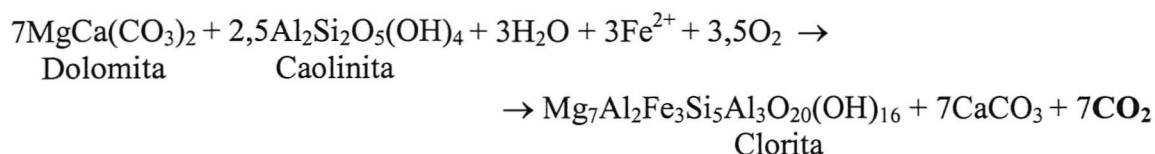
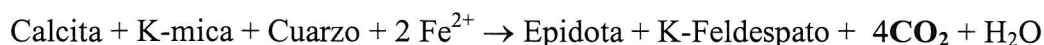


Figura 5.13 Esquema geológico, a partir de fotografías aéreas, de Salton Sea, basado en Muffler y White (1968).

La mineralogía de los sedimentos del surco es la siguiente: cuarzo, calcita, dolomita, montmorillonita, plagioclasa, feldespato potásico, illita, caolinita y trazas de otros minerales. Estos sedimentos sufren un metamorfismo por las elevadas presiones añadidas al alto grado geotérmico. En testigos de sondeos se han registrado paragénesis minerales correspondientes a un grado metamórfico de la facies de esquistos verdes. Este metamorfismo causaría la liberación de CO₂ gas a partir de la descomposición de la calcita y/o dolomita. Siguiendo el modelo propuesto por Muffler y White (1968) las reacciones serían:



La dolomita y la calcita están presentes en el sistema a una temperatura de 150-200 °C. En cambio, la calcita está presente hasta profundidades donde se alcanzan temperaturas de 300-320 °C. Una posible reacción sería:



Independientemente de estas reacciones se puede producir la descomposición directa de la calcita y la dolomita con la consiguiente emisión de CO₂. El contenido en CO₂ de los sedimentos permite justificar una emisión 10⁵ veces superior a la producción de CO₂ del Imperial Field durante la actividad extractiva de los pozos.

Sin embargo Lang (en Muffler y White, 1968) propone que el CO₂ procede de calizas y dolomitas precámbricas o paleozoicas en el basamento del surco.

5.1.4c Daylesford (Australia)

En principio, al analizar la existencia de aguas carbónicas en Oceanía la primera idea que viene es relacionarlas con el volcanismo activo en las islas del llamado “cinturón de fuego” del Pacífico. Sin embargo, las principales referencias que hemos encontrados se emplazan en la estable y cratónica isla de Australia. En concreto Cartwright et al (2000 y 2002) han estudiado en detalle la hidroquímica de las aguas carbónicas en el área de Daylesford, región de Victoria, donde se conoce un centenar de manantiales minerales. En base a los dos trabajos de los citados autores, se obtiene la información que se describe en los cuatro párrafos siguientes.

La geología del área donde aparecen los manantiales carbónicos se caracteriza por la presencia de rocas metamórficas (cuarcitas y pizarras) procedentes de una serie turbidítica; estas fueron plegadas y afectadas por metamorfismo a grado de esquistos verdes desde el Ordovícico Superior hasta el Devónico medio. También durante el Devónico tiene lugar la intrusión de batolitos graníticos; el denominado Harcourt aflora a tan solo un par de decenas de kilómetros al NE de los manantiales. Las rocas sedimentarias posteriores (gravas pérmicas y arcillas de Plioceno a Cuaternario) afloran minoritariamente y con espesores discretos, menores de 30 m.

Durante el Terciario reciente y el Cuaternario tuvo lugar la aparición de un vulcanismo intraplaca que comenzó hace 4,6 millones de años y que presentó su máxima actividad hace unos 2,6 millones de años. Los magmas fueron principalmente de carácter basáltico y en menor volumen aparecen traquitas y fonolitas. Estos materiales se ubican en el zócalo paleozoico dando lugar a una meseta basáltica que cubre 15.000 km² en la que se reconocen unos 400 focos de emisión y que constituye la llamada “Newer Volcanics”. La última actividad volcánica en Daylesford esta datada mediante el método K/Ar en 470.000 años (Monte Franklin). Sin embargo en el extremo más occidental de la región Newer Volcanics la actividad volcánica más reciente tiene lugar incluso en el Holoceno.

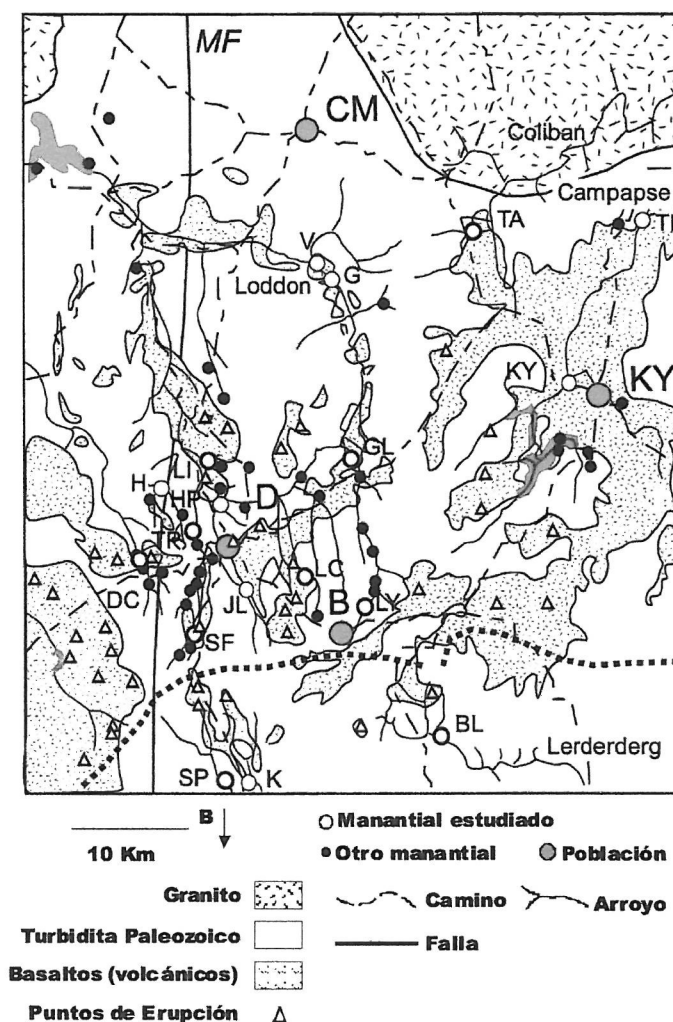


Figura 5.14 Mapa geológico de la región de Daylesford (Cartwright et al., 2002) mostrando las litologías principales, localizaciones de manantiales y puntos de erupciones volcánicas. Bullarto es un grupo aislado de manantiales aprox. 20 km al sur del área principal de manantiales. Localidades: B= Bullarto; CM= Castlemaine; D= Daylesford; KY = Kyneton. MF = Falla Muckleford.

Las aguas carbónicas de Daylesford brotan en manantiales situados en o muy próximos a los cauces fluviales, sobre los bancos de arena de la llanura aluvial. En ocasiones las aguas se han captado con perforaciones de escasa profundidad ya que se explotan simplemente con bombas manuales. Durante el estío se aprecia la existencia de descargas directas de aguas carbónicas sobre el propio talweg de los ríos.

La calidad química de estas aguas ricas en CO_2 es de salinidad media (1100-2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$), pH ácido (5,96-6,89) y temperaturas bajas que oscilan entre 9,9 y 14,4 °C. La facies hidroquímica aniónica es, como cabe esperar, HCO_3^- , pero la catiónica es mixta $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$, a la inversa, o en proporciones similares de los tres cationes principales. Se trata de aguas muy diferentes a las que circulan por los acuíferos someros de la región, que son de facies $\text{Cl}^- \text{Na}^+$ como consecuencia de la fuerte evaporación.

En el extremo occidental de Newers Volcanics, ya en la provincia de South Australia (en vez de Victoria), Chivas et al. (1987) indican la existencia de otras interesantes

manifestaciones de CO₂ de origen profundo. Se trata de dos sondeos para la extracción industrial de dióxido de carbono:

- 1.- Kalangadoo nº 1, inactivo, pero que localizó un yacimiento de CO₂ a 2,1 km de profundidad, justo en el contacto discordante entre areniscas dolomíticas paleozoicas y rocas mesozoicas.
- 2.- Carolina nº 1, ejecutado en 1966 hasta una profundidad de 3,4 km y con una producción anual de 28.000 Tm de CO₂. El gas se capta a más de 2,1 km. de profundidad, en areniscas pobres en carbonatos, confinadas por limos y arcillas del Cretácico.

A unas decenas de km de estos pozos se ubican los Montes Gambier y Schank, las manifestaciones volcánicas más recientes de toda Australia, con dataciones de tan sólo 4.900-4.500 años. Esto hace suponer que el origen del CO₂ se asocia a esta actividad volcánica reciente.

5.2 ANÁLISIS COMPARATIVO CON LAS AGUAS DE LA PENÍNSULA IBÉRICA

Una primera característica que resalta al comparar las anteriores aguas carbónicas con el conjunto de las ibéricas, consiste en que la mayoría de las aguas europeas descritas tienen un contexto geológico que guarda en común con las ibéricas tres notas:

- 1.- Aparecen sobre rocas endógenas, preferentemente granitos.
- 2.- Los manantiales se ubican sobre fracturas de borde de cuencas y a cotas bajas, junto al cauce de cursos fluviales.
- 3.- Presentan una relación espacial con un vulcanismo terciario-cuaternario pero actualmente extinto.

Este conjunto de características se dan exactamente para el caso de las aguas carbónicas de Badoit, Royat y Karlovy Vary.

Para el caso del Balneario de Buzias únicamente cambia la circunstancia de que no aparece en granitos, sino que el material sobre el que circulan las aguas son rocas metamórficas.

En Narzan vuelve a presentarse una actividad volcánica terciaria, pero hay un cambio en el modelo general: en los casos anteriores y en las aguas ibéricas, rocas sedimentarias son recientes, del terciario-Cuaternario, mientras que en la región de Narzan sobre un basamento granítico y en menos medida metamórfico, se encuentra una cobertera sedimentaria con materiales que van desde el Jurásico hasta la actualidad. Pero no se trata de una diferencia substancial: el gas CO₂ de las aguas carbónicas tiene un origen profundo, ascendiendo a través de las fracturas en los granitos.

La región australiana de Daylesford vuelve a repetir las mismas características básicas: a) sustrato de rocas metamórficas y plutónicas, b) presencia de un vulcanismo desde finales del Terciario hasta el Cuaternario, y c) las surgencias aparecen próximas o en los propios cauces fluviales.

El único contraste entre Daylesford y las aguas ibéricas es de tipo accidental: la principal orogenia que genera la deformación, metamorfismo e intrusión de plutones no es la Hercínica, como en la Península Ibérica, sino que en el contexto australiano estos procesos acontecen durante la orogenia Caledónica.

En el lado de las diferencias, destacan los elevados caudales de algunas manifestaciones carbónicas europeas frente a las ibéricas; estas últimas no suelen superar los 0,2 l/s y el máximo son los 10 l/s que aportan los dos sondeos de captación de las Caldas de Chaves. En cambio, en otras aguas europeas recopiladas se encuentran los siguientes valores:

a.- Royat con 22 l/l.

b.- Karlovy Vary con más de 33 l/s por parte de las fuentes principales.

c.- Vichy Celestins tiene un caudal conjunto de 3 l/s con todos los manantiales de la villa balneario, cifra que coincide con la descarga de las Caldas de Malavella. Pero hay que considerar que en la Cuenca de Vichy hay más aguas, no sólo las diez principales de Vichy.

d.- Los 30 l/s totales para las aguas de Narzan, pero matizando que se obtienen a partir de 200 captaciones.

Otros modelos de génesis de aguas carbónicas que no tienen equivalente en la Península Ibérica son los de Perrier y los dos casos descritos en EE.UU.

El termometamorfismo de contacto entre granitos y calizas cretácicas que se supone responsable de la producción del gas CO₂ con el que se envasa el agua Perrier no parece viable en nuestra zona de estudio ya que las manifestaciones carbónicas sólo aparecen sobre granitoides tardihercínicos; estos difícilmente pueden afectar a carbonatos mesozoicos. Tampoco cabe esperar un confinamiento de aguas marinas en calizas precámbricas, cuya posterior salida al exterior dé lugar a aguas carbónicas como se ha propuesto en Saratoga. Además, personalmente nos parece un modelo algo dudoso, que puede explicar el origen de los elevados cloruros de Saratoga, pero no parece acabar de justificar las altas concentraciones de especies de carbono inorgánico.

Finalmente, no existe en toda la Península Ibérica un surco tectónico en un relleno de varios kilómetros de sedimentos deltaicos recientes, sobre una importante anomalía geotérmica, como es el caso que acontece en el Imperial Field de Salton Sea.

En síntesis, los modelos de génesis de aguas carbónicas de la Península Ibérica son análogos a los que se pueden encontrar en otras partes del mundo, especialmente en el contexto hercínico europeo, dentro de lo que se ha venido a denominar como el “cinturón carbogaseoso de Europa Occidental” (Maisonneuve y Risler, 1979). Éste discurriría desde España hasta la extinta Yugoslavia, pasando por Francia, Alemania e Italia.

No obstante, el amplio conjunto de aguas carbónicas ibéricas no agota todos los posibles contextos geológicos de aparición de aguas carbogaseosas naturales.

5.3 DISTRIBUCIÓN MUNDIAL DE LAS MANIFESTACIONES CARBÓNICAS

5.3.1 Introducción: el atlas previo de Barnes et al. (1978)

Gracias a la abundante recopilación de manifestaciones de aguas carbónicas, se ha podido elaborar un atlas de distribución de las aguas carbónicas en el mundo. Este se recoge en los mapas del Anexo V.

La idea de partida la inspiró el trabajo de Barnes et al. (1978) que elaboran un atlas de distribución de manantiales carbónicos en el que también se representan:

- zonas de sismicidad
- rocas ultramáficas de tipo alpino
- áreas con metamorfismo de esquistos azules.

Barnes et al. (1978) recopilan y citan en su trabajo numerosas publicaciones, pero el grueso de la información procede de las actas del Congreso Geológico Internacional celebrado en 1968 en Praga. En éste se elaboraron tres amplios volúmenes sobre aguas mineromedicinales a nivel mundial. Estas actas también han sido el punto de partida de nuestra recopilación, la cual, lógicamente, incluía un menor número de puntos que Barnes et al. (1978) en lo que se refiere al continente de América del Norte, pero que también hemos incluido en nuestra cartografía.

Al contrario, hemos podido obtener más información sobre aguas carbónicas europeas que en ese trabajo. Especialmente llamativo resultaba el caso de la Península Ibérica, que en el mapa de 1978 aparecía con un solo punto de aguas carbónicas, que correspondía a Lanjarón.

El criterio usado para distinguir un agua como carbónica es el mismo que emplearon Barnes et al. (1978): se considera a un agua rica en CO_2 si tiene al menos 1 g/l de bicarbonato en disolución y un pH menor de 8,3. Además, personalmente incluimos aguas como carbónicas aquellas que estaban así citadas explícitamente en la literatura, aun cuando no alcanzasen ese valor, como por ejemplo las célebres aguas de Spa.

Barnes et al. (1978) también incluyen como carbónicas las aguas con más de 1 g/l de CO_2 disuelto o más del 90 % de gas CO_2 en volumen. Pero el inconveniente de aplicar estos criterios es que los datos sobre concentraciones de gas CO_2 son mucho menos abundantes en la literatura, y si aparecen es que ya previamente las aguas estaban catalogadas como carbogaseosas.

Tanto el atlas elaborado por Barnes et al. (1978) como el de la presente tesis muestra tres importantes características:

- 1.- Una distribución de puntos alrededor del cinturón Circum-Pacífico o Cinturón de Fuego.
- 2.- Una importante concentración de manifestaciones carbónicas en la Europa mediterránea y Asia Menor.
- 3.- Ausencia o escasez de manifestaciones carbónicas en las zonas cratónicas de África y Australia.

5.3.2 Europa

El viejo continente europeo se caracteriza por una gran concentración de manifestaciones de aguas carbónicas, principalmente en los países mediterráneos. Se puede marcar una línea continua que desde Granada se prolongaría pasando por el Sur de Francia, Alemania, Italia, Austria, República Checa, Eslovaquia, extinta Yugoslavia, Asia Menor y finalizaría en los Montes del Cáucaso.

Esta agrupación en buena medida coincide con el denominado “cinturón carbogaseoso de Europa occidental” por Maisonneuve y Risler (1979), si bien el término cinturón no sea del todo apropiado; éste concepto hace referencia a una geometría marcadamente lineal, pero visto el mapa de Europa quizás fuera más adecuado el término agrupación, en el sentido de que es una ancha banda.

Para el caso de las manifestaciones hispanas, las aguas carbónicas de las Béticas (Lanjarón, Paterna y Alto Guadalentín), en Cofrentes y, en cierto modo las aguas picantes catalanas, sí que encajarían en ese “cinturón alpino”; pero salen claramente de ese contexto las restantes, sobre todo las manifestaciones carbónicas del NW de la Península.

En Francia las manifestaciones carbónicas quedan circunscritas al Macizo Central francés asociadas a un vulcanismo reciente ya extinto. Igual asociación con el vulcanismo terciario-cuaternario acontece en las aguas alemanas, así como las célebres belgas de Bru y Spa (ver figura 5.4).

La fuerte tradición italiana de consumo de aguas carbónicas, se ve favorecida por la presencia de este tipo de aguas por todo el territorio italiano, desde los Alpes, por toda la península itálica hasta las dos Islas, Sicilia y Cerdeña. En este país es clara la conexión entre parte de las aguas con un vulcanismo no reciente sino actual. La única gran región italiana con ausencia de aguas carbónicas es la llanura sedimentaria del Po; quizás sí que haya emisiones en la base de esa cuenca y lo que ocurre es que simplemente no se aprecian por mezclarse con el agua almacenada en acuíferos.

Entre las aguas seleccionadas descritas en el apartado 5.1, hay aguas checas y rumanas que obedecen a un mismo esquema: un zócalo hercínico con vulcanismo reciente (no actual).

Turquía y la región del Cáucaso se caracterizan por ser áreas teóricamente activas, con actividad sísmica, y en el caso de la rusa Narzan vuelve a repetirse la presencia de un vulcanismo reciente pero ya extinto.

Las manifestaciones carbónicas europeas están prácticamente ausentes en la Europa septentrional, a partir del paralelo de Berlín; ningún registro en las llanuras del Norte de Alemania, Polonia y Francia, Dinamarca o Países Escandinavos y sólo tres manifestaciones en el Reino Unido; tampoco parece que haya aguas carbogaseosas naturales en Irlanda.

Cabe la posibilidad de que la abundancia de registros de aguas carbónicas en Europa, en comparación con el resto del mundo, se deba en parte a que se trata de países industrializados, con desarrollo científico y con una larga tradición de balneoterapia que se remonta al Imperio Romano.

Bajo estas circunstancias resulta más significativa la escasez de aguas carbónicas en el Reino Unido, que no creemos que se deba a falta de información bibliográfica. Por ejemplo, Mather y Williams (1995) presentan la analítica de las 20 aguas envasadas más famosas del Reino Unido y la de mayor contenido en bicarbonatos sólo alcanza los 315 mg/l. Edmunds et al. (1969) recopilan casi un centenar de aguas mineromedicinales en el Reino Unido y tan sólo se encuentran tres puntos: Braydon, Horwood y tres captaciones en el balneario de aguas sulfhídricas de Harrogate.

Dado el prestigio de Harrogate, este ha sido objeto de numerosos estudios hidrogeológicos en los que se propone que su alta salinidad procede de la disolución de la piritita desminada en las rocas del entorno. La oxidación de estos lixiviados produce sulfatos, que a su vez son reducidos por la actividad microbiana a ácido sulfhídrico que a su vez sería el responsable de los elevados niveles de bicarbonatos: estas son aguas con más de 1 g/l de bicarbonatos pero en éste caso sin necesidad de una aportación de CO₂ de origen profundo.

Los tres casos de aguas británicas con más de 1 g/l de bicarbonato son aguas salinas (7 y 15 g/l) de facies clorurada sódica, consideradas medicinales pero con escasa posibilidad de comercializarse como aguas de mesa.

Parece bastante segura esta ausencia de aguas carbónicas en el Reino Unido; además esto es coherente con el hecho de que explotaciones de aguas carbónicas centroeuropeas como Perrier o Gerolsteiner fueron desarrolladas por empresarios ingleses con el objetivo de exportarlas hacia el Reino Unido y sus colonias, lo cual no tendría lógica si ya hubiera aguas carbónicas naturales en sus islas. En la misma línea cabe mencionar que la primera fábrica de aguas carbónicas artificiales fue instalada por Jacob Schweppes en Bristol en 1790.

En síntesis, parece que es segura la ausencia de fuentes naturales de aguas carbogaseosas en la Europa septentrional.

Desde el punto de vista geológico, este hecho parece relacionarse con la presencia de zócalos inactivos de un marco geológico caledónico en el que no tiene lugar un vulcanismo reciente como sí acontece en el Macizo Varístico de Europa Central.

Quedan por considerar las manifestaciones de aguas carbónicas en Islandia y otras islas volcánicas políticamente europeas: Canarias y Azores. Sobre éstas el mapa de Barnes et al. (1978) no recogía ninguna manifestación carbónica. Hay aguas carbónicas en pozos geotérmicos islandeses, numerosos manantiales en casi todas las islas de las Azores y manantiales naturales carbónicos en Tenerife y Gran Canaria.

En estos tres casos de islas resulta directa la relación entre aguas carbónicas y vulcanismo actual activo.

Barnes et al. (1978) propone que las aguas carbónicas europeas están asociadas a zonas de actividad tectónica reciente (bordes de placas) y que su génesis, a tenor de valores de ¹³C de otros autores, se encuentra en la descomposición de calizas subducidas.

Sin rechazar el que este pudiera ser el origen del CO₂ en algún caso, la información recopilada nos señala que el origen de las aguas carbónicas europeas parece esa más asociado a una fracturación importante conjuntamente con un vulcanismo reciente (extinto) de manera

que el CO₂ sería magmático. Al menos en algunos casos hispánicos, es inviable el recurso a una subducción de calizas marinas, y hay que matizar que es poco viable distinguir directamente a partir de análisis de ¹³C si un CO₂ es magmático o si procede de una subducción de calizas.

5.3.3 América

Para el caso norteamericano, mantenemos el análisis de Barnes et al. (1978) sobre el origen de las aguas carbónicas, dado el contacto directo entre estos autores y la región considerada.

Barnes et al. (1978), consideran tres cinturones en la Costa Oeste norteamericana en base a resultados de ¹³C:

- 1.- Costero, donde el CO₂ vendría de la descomposición de materia orgánica más metamorfismo de calizas marinas.
- 2.- Sierra Nevada, donde las aguas carbónicas son meteóricas con una aportación de CO₂ mantélico.
- 3.- Las Montañas Rocosas: con una mezcla de CO₂ procedente del metamorfismo de calizas, pizarras ricas en materia orgánica y también CO₂ de origen mantélico.

En la costa Este, la principal presencia de aguas carbónicas está en Saratoga, ya comentada en detalle en el apartado 5.1.4a.

Considerando todo el continente americano en su conjunto, se aprecia cómo la mayoría de la descargas de aguas carbónicas se asocian a la rama oriental del cinturón circum-Pacífico (desde las Islas Aleutianas hasta el Sur de Chile), así como la escasez de puntos sobre las áreas del escudo canadiense, las grandes llanuras de EE.UU. y la zona cratónica del interior de América del Sur.

5.3.4 África

La primera nota llamativa es la escasez de manifestaciones de aguas carbónicas sobre el continente africano. Inmediatamente surge la cuestión de si esa ausencia no estará motivada por factores de tipo social y geográfico; por un lado se trata de un continente de bajo desarrollo económico y por tanto no es frecuente la presencia de trabajos de investigación sobre aguas minerales; por otro lado si hay descargas naturales de aguas carbónicas en medio de regiones desérticas o de selva virgen es posible que o bien estas sean desconocidas o bien tengan escasas probabilidades de dar lugar a un establecimiento balneario.

El factor de falta de información no resulta la explicación al caso de Sudáfrica, país de corte occidental. Kent (1969) presenta un detallado estudio de las aguas termales en esa república en el que cita expresamente “no se conocen manantiales termales que emitan principalmente gas CO₂. Las máximas cantidades medidas de ese gas son 2,7 y 3,5 %”, valores que están muy lejos de los porcentajes mayores del 90 % que aparecen en las aguas carbogaseosas.

El caso de Sudáfrica nos inclina a pensar que, aun contando con los factores anteriores, África es un continente con una baja densidad de aguas carbónicas naturales.

El grupo más importante de aguas carbónicas en el mapa de África aparece agrupado sobre las grandes fracturas de la región del Rift, confirmando su relación genética con una tectónica de tipo extensivo. Un segundo grupo aparece al Norte, sobre los Montes del Atlas; las manifestaciones mas orientales posiblemente sean una prolongación del vulcanismo del Sur de Italia.

El tercer y último grupo lo constituyen las aguas carbónicas en las islas volcánicas de Canarias. En principio sólo hay manifestaciones de aguas con desprendimiento espontáneo de gas CO₂ en las islas de Tenerife y Gran Canaria, que son las que aparecen representadas en el mapa; pero en éstas y las restantes islas es frecuente la presencia de aguas subterráneas con alto contenido en bicarbonatos que se interpretan como resultado de una emisión de CO₂ de origen volcánico (DGOH, 975).

5.3.5 Asia y Oceanía

Al igual que en el caso de África, cabe suponer que la relativa escasez de manifestaciones carbogaseosas en Asia también esta condicionada por factores sociales y de tipo geográfico. Así, aun cuando en la extinta URSS se mostraba un aprecio especial por las aguas minero-medicinales, cabe esperar que el vacío de puntos en casi toda Liberia esté motivado, en parte, por la baja densidad de población, especialmente en las zonas inhóspitas septentrionales.

También destaca la escasísima información sobre las aguas carbónicas de Japón, y no se ha encontrado ninguna referencia de aguas carbónicas envasadas. Únicamente se han recopilado algunas reseñas sobre instalaciones termales en las que se emplean aguas carbónicas para baños. Las razones por las que los japoneses no sienten mucha atracción por el consumo de aguas carbónicas nos es desconocida. Posiblemente exista alguna relación con la frugalidad de su dieta, basada en vegetales y pescado y que no les induciría al consumo de bebidas tónicas o digestivas. Por oposición, en Centroeuropa, donde la dieta recurre al uso abundante de carnes hay un mayor recurso a las aguas carbónicas que facilitan la digestión y por ende, un mayor inventario de éstas.

A pesar de estos rasgos en la información de partida, la representación de los puntos inventariados en Asa arroja observaciones de interés.

La mayor parte de las aguas se sitúan sobre la alineación del “Cinturón de Fuego” o “Circum-Pacífico”, indicando una relación genética con áreas que presentan alta sismicidad y vulcanismo activo; aparecen puntos en el Archipiélago de Filipinas siguiendo por Taiwan, Japón, la Isla de Sajalín y la Península de Kamchatka, donde a través de las Islas Aleutianas enlazarían con los puntos carbónicos de las costas occidentales de América.

Parece que existe una segunda alineación de puntos situados en la costa oriental de Asa, desde Vietnam hasta el Sur de de Siberia, pasando por China y Corea. Desconocemos si ésta alineación realmente se corresponde con una razón geológica o quizás, simplemente son manifestaciones de aguas carbónicas más conocidas por encontrarse en las áreas más densamente pobladas del litoral.

En toda Siberia tan sólo aparece un grupo de aguas carbónicas; la situación con que se representan es algo imprecisa, ya que se han obtenido directamente del mapa de Barnes et al.

(1978), pero da la impresión de que son descargas de aguas carbónicas en el marco de las grandes fracturas activas en las que se origina el Lago Baikal.

Por último, se ha localizado una quincena de puntos en toda India, donde el mapa de Barnes et al. sólo indicaba dos puntos sobre la cordillera del Himalaya; ahora se aprecia cómo no hay una relación directa con esa cadena alpina, sino que da la sensación de que la génesis va más asociada a una razón más extensa, quizás el vulcanismo que originó la meseta del Dekkan.

La densidad de puntos también es baja en el mapa de Oceanía. Únicamente algunas manifestaciones en Islas con vulcanismo activo (Nueva Zelanda, Nueva Guinea, Indonesia).

La mayor parte de Australia es un cratón estable, y por tanto no hay manifestaciones carbónicas salvo en el extremo SE; aquí se encuentra la región de Daylesford, ya descrita en el apartado 5.1.4c, de la que cabe destacar que es un zócalo caledónico, pero que a diferencia de Europa, en este sí que ha tenido lugar un vulcanismo reciente, pero extinto, al cual se asocian las manifestaciones carbonicas.

5.4 HIDROQUÍMICA DE LAS AGUAS CARBÓNICAS DEL MUNDO

Con objeto de estudiar la calidad química de las aguas carbónicas del mundo y poder compararla con hidroquímica de las aguas peninsulares se efectuó una recopilación de composiciones de elementos mayoritarios de aguas del todo el mundo, excluidas las ibéricas.

Los datos tienen muy diversas procedencias siendo los más numerosos los obtenidos en etiquetas de aguas carbónicas naturales envasadas y los recopilados en artículos científicos especializados. Éstos en algunos casos trataban específicamente de aguas carbónicas, pero en otros lo hacían sobre manifestaciones geotermiales o volcánicas, en cuyo caso aplicamos el mismo criterio utilizado por Barnes et al. (1978) considerando carbónicas las aguas con un contenido superior a 1000 mg/l de bicarbonatos.

La recopilación de resultados se recoge en el Anexo V, donde se señalan en fondo gris los análisis seleccionados tras aplicarles idénticos criterios de calidad que a la información química recabada de las aguas peninsulares (Sección 3.2).

En base a la cantidad de datos de los que finalmente se dispone, unos 470 de todo el mundo y 70 peninsulares, se ha optado por realizar una representación gráfica en forma de curvas de distribución de frecuencias siguiendo el modelo que Davies y De Wiest (1966) emplearon para representar la composición de las especies mayoritarias de un gran número de muestras. Por considerar también de interés los valores extremos, en nuestro caso no se ha suprimido ningún valor de los selectos.

En la Figura 5.15 se representa gráficamente la distribución de frecuencias de los aniones y la sílice, señalando las aguas peninsulares con triángulos.

Se aprecia una buena coincidencia general en la calidad química de los aniones entre las aguas peninsulares y las mundiales, sobresaliendo el solapamiento encontrado en las líneas del ión bicarbonato. Además, éstas líneas se disponen con notable verticalidad indicando una gran

En ambas gráficas se aprecia una buena coincidencia general de la distribución de frecuencias de los iones mayoritarios entre las aguas peninsulares y las mundiales, aunque éstas últimas son ligeramente más salinas. Las pendientes son muy similares para todos los iones indicando similares controles geoquímicos sobre los mismos. El caso del hierro disuelto puede ser una distorsión sin importancia, simplemente en las aguas mundiales se han recabado muchos análisis con muy poco hierro y al efectuar el cálculo correspondiente salen prácticamente solapadas con el eje de abscisas hasta casi un 50 % de las aguas, que ya presentan concentraciones más elevadas. En los tramos finales la tendencia de las concentraciones también es idéntica a las aguas peninsulares, en cualquier caso hay una considerable proporción de aguas carbónicas con altos contenidos de hierro disuelto.

Es interesante el hecho de que la concentración de cloruros es siempre superior a la de los sulfatos, y lo mismo sucede con el sodio respecto al calcio, tendencia contraria a las aguas continentales (Davies y de Wiest, 1966). Esta circunstancia se observa ya a partir de las salinidades medias y bajas y significa que las aguas evolucionan por una vía diferente a la clásica en las aguas subterráneas ordinarias (serie de Chebotarev).

Se encuentra una muy buena coincidencia, casi solapamiento, en las líneas del ión bicarbonato. Además, éstas líneas se disponen con notable verticalidad indicando una gran frecuencia (90%) de aguas con contenidos que rondan los 1.000-3.000 mg/l. Esta similitud puede deberse a algún control geoquímico sobre el anión, posiblemente la solubilidad de las especies carbonatadas. Pero la mayor parte de estas aguas presentan facies sódica con más frecuencia que cálcica, no dando la impresión de que emerjan saturadas en carbonatos como por otra parte indica la escasez de surgencias en las que se produce la formación de travertinos.

Posiblemente el proceso de exsolución del CO_2 en el agua juegue cierto papel de control frente a unas determinadas condiciones de partida del agua y las condiciones físicas superficiales (presión y temperatura) que son similares en todo el mundo, algo que se refleja en el equilibrio del sistema carbonato y por tanto en la concentración de bicarbonato disuelto. Las aguas carbónicas ascienden a la superficie en desequilibrio químico, la exsolución del CO_2 es una respuesta del sistema que trata de reajustarse a las nuevas condiciones superficiales y éstas son similares en casi todo el mundo.

El resto de cationes y aniones siguen pautas análogas en pendientes y distribuciones que incluso guardan cierto parecido con la distribución de las aguas ordinarias, con las curvas de los cloruros y el sodio con una menos pendiente.

En síntesis, las aguas carbónicas de la Península Ibérica presentan una composición química análoga a las del resto del mundo: facies bicarbonatada sódica predominante y salinidades altas con un TSD comprendido mayoritariamente entre 2.000 y 5.000 mg/l.

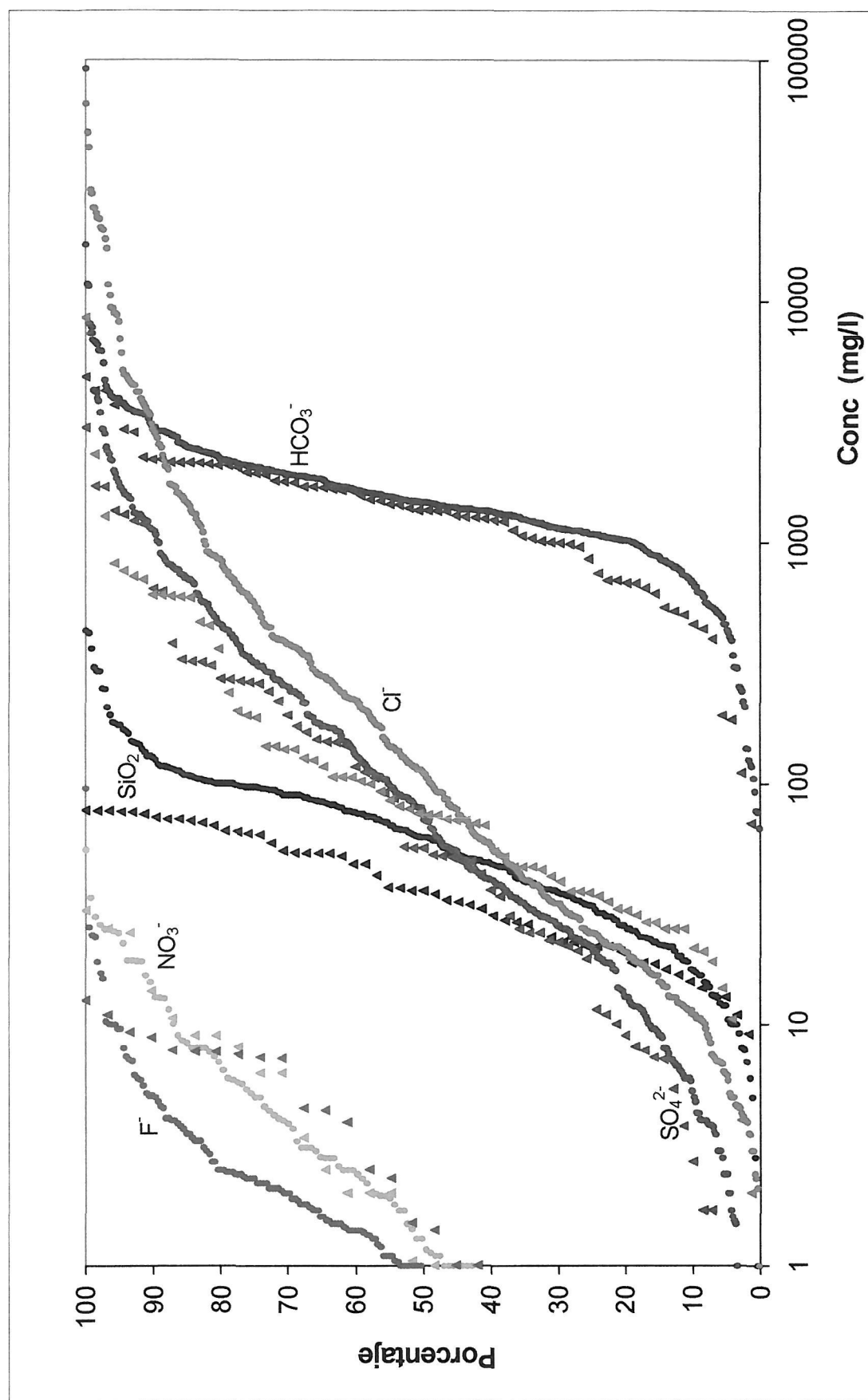


Figura 5.15 Distribución de frecuencias de aniones y sílice en aguas carbónicas peninsulares (triángulos) comparadas con las curvas de las aguas carbónicas mundiales.

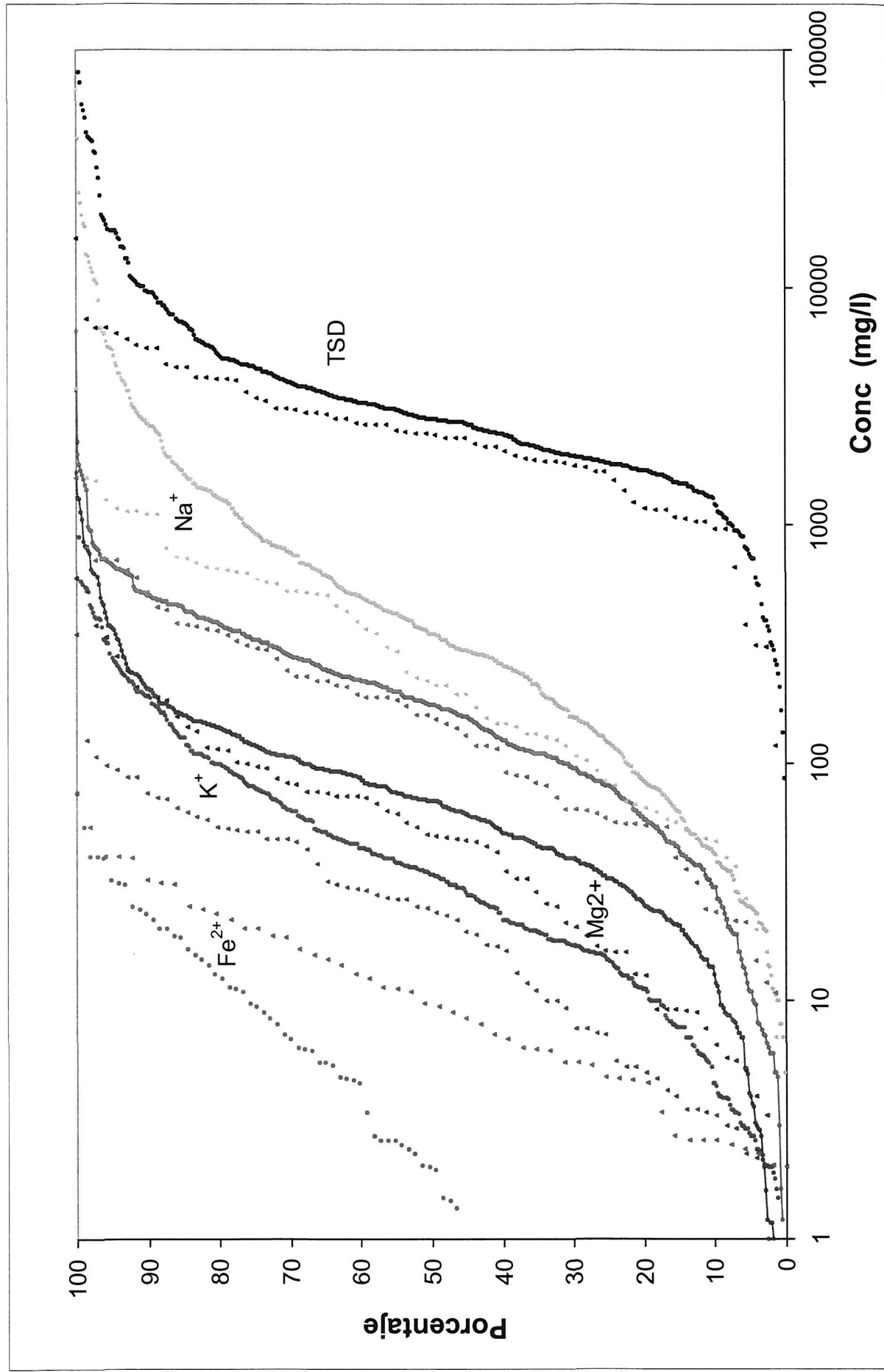


Figura 5.16 Distribución de frecuencias de cationes y TDS en aguas carbonáticas peninsulares (triángulos) comparadas con las curvas de las aguas carbonáticas mundiales.

6. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Sobre los casi 600.000 km² de la Península Ibérica aparecen una serie de regiones específicas y puntos concretos con manifestaciones de aguas de tipo carbónico.

Estas regiones son:

a) Norte de Portugal y Sur de Galicia, donde la mayor parte de las manifestaciones se disponen alineadas a lo largo de una gran fractura o conjunto de fracturas. Esta alineación discurre desde la localidad gallega de Verín hasta la portuguesa de Pedras Salgadas y se trata de un entorno de rocas plutónicas y metamórficas sin ninguna actividad volcánica reciente.

b) Campos de Calatrava donde tradicionalmente se conoce la existencia de hervideros de aguas carbogaseosas en las zonas de contacto entre un zócalo metamórfico y cuencas sedimentarias terciarias; en las últimas décadas se han descubierto aguas carbónicas en el interior de estas cuencas tras la realización de pozos perforados, destacando por su espectacularidad el fenómeno de El Chorrón de Granátula de Calatrava: una emisión de agua con gas CO₂ que alcanzó una altura de 60 m sobre el terreno. En la región hay presencia de un vulcanismo reciente, del final del Terciario, pero actualmente esta totalmente extinto.

c) Aguas carbónicas en Andalucía. Agrupadas en dos alineaciones de manantiales, una sobre las rocas endógenas de Ossa Morena formada por las célebres aguas de Marmolejo, Villaharta y Guarromán. La segunda, también formada por tres manifestaciones (Lanjarón, Pórtugos y Paterna) aparece en los complejos de Sierra Nevada. En ninguna de las alineaciones aparecen rocas volcánicas recientes.

d) Alto Guadalentín. Se trata de una cuenca detrítica terciaria con un basamento de Cordilleras Béticas. No existen manifestaciones carbónicas en superficie, sino que las aguas carbogaseosas aparecen en pozos perforados con altos contenidos en CO₂ a consecuencia del descenso de presión hidrostática provocado por la sobreexplotación del acuífero. Están relacionadas espacialmente con el vulcanismo reciente del SE de la Península.

e) Aguas carbónicas catalanas. Distribuidas principalmente en el interior o en las zonas de borde de los macizos plutónicos y metamórficos de Las Gabarras y de Las Guilleries. Se asocian a una fracturación de directriz NW-SE por la que también ha tenido lugar la emisión de magmas recientes.

Puntualmente, también aparecen manifestaciones carbónicas en rocas metamórficas de Extremadura (Fuente de la Huerta), el sondeo de Los Guiraos y la Fuente de Urcal, estas dos últimas cerca de la región volcánica de Cabo de Gata. Por último, quedan los Hervideros de Cofrentes, situados en medio de rocas sedimentarias triásicas, pero a escasos cientos de metros de una puntual emisión volcánica reciente.

Aun siendo muy numerosas, la mayor parte de las manifestaciones de agua carbónica son de escaso caudal, generalmente inferior a 0.2 l/s. No obstante, estas no recogen todas las descargas de CO₂ profundo hacia la superficie. Existen descargas no conocidas a cursos fluviales que no se detectan y otras que se diluyen al descargar en grandes acuíferos. También cabe la posibilidad de que las emisiones carbónicas profundas resulten entrampadas en estructuras geológicas análogas a las de los yacimientos de hidrocarburos

Las manifestaciones carbónicas Ibéricas aparecen como el resultado de la combinación de tres factores interrelacionados:

- 1.- Geológico: la presencia de materiales fracturados que actúan a modo de zócalo.
- 2.- Hidrogeológico: las aguas emergen sobre rocas de baja permeabilidad.
- 3.- Topográfico: las surgencias están ubicadas a bajas altitudes relativas.

Las manifestaciones carbónicas muestran una buena asociación con el vulcanismo reciente de la Península. Pero dado que esta relación sólo acontece en la mitad de las manifestaciones, de manera que se propone la hipótesis de que la relación vulcanismo reciente-aguas carbónicas no sea la tradicional (vulcanismo en fase mofeta), sino una relación indirecta: el gas profundo aprovecha las mismas grandes fracturas distensivas que utilizaron en su ascenso los magmas del final del Terciario.

Las aguas carbónicas ibéricas no muestran un carácter termal, con valores en surgencia entre 13 y 20° C. La excepción son las Caldas de Chaves y las Caldas de Malavella que alcanzan los 60 y 70 °C. La información termodinámica descarta el que este carácter “frío” sea el resultado del proceso endotérmico de exsolución del CO₂ cuando las aguas carbogaseosas se acercan a la superficie. Tampoco parece posible una génesis de aguas carbónicas a partir de aguas ácidas por disolución de sulfuros que posteriormente disolviesen rocas carbonatadas.

Se proponen tres modelos hidrogeoquímicos conceptuales para el conjunto de las aguas carbónicas Ibéricas. El primero para las aguas carbónicas que tan sólo circulan por *hard rocks*, que son la mayoría, en el que la salinidad procede exclusivamente de hidrólisis de silicatos; éste supone una primera etapa de aguas bicarbonatadas cálcicas que a medida que incrementan su salinidad evolucionan a sódicas y pierden el calcio, ya sea por precipitación de calcita o por procesos de intercambio iónico.

Un segundo modelo se propone para aguas carbónicas situadas dentro de cuencas sedimentarias o en *hard rocks* en contacto con cuencas sedimentarias. En este caso acontece la hidrólisis de silicatos pero combinada posteriormente con circulación o contacto con yesos que provocan un cambio a facies sulfatada cálcica. Puntualmente, en el caso de las aguas carbónicas de Lanjarón, el cambio de facies lo produce la disolución de halita generando aguas salinas cloruradas sódicas.

Las aguas carbogaseosas de Campos de Calatrava, en las que aparecen facies catiónicas mixtas, parecen ser el resultado de una mezcla en proporciones variables, de

- a) agua con circulación en rocas metamórficas (hidrólisis de silicatos) más hidrólisis de minerales de origen volcánico que aportan Mg, y
- b) aguas en las cuencas sedimentarias terciarias que dependiendo de si encuentran sales o evaporitas tienen dos líneas evolutivas, una hacia aguas sulfatadas y otra hacia aguas cloruradas.

Tal como cabía esperar de partida, el gas disuelto mayoritario en las aguas ricas en dióxido de carbono es el propio CO₂, con contenidos generalmente superiores al 90 %, siendo el N₂ el segundo gas en importancia.

Los isótopos de D y ¹⁸O indican que las aguas carbónicas son de origen meteórico y que se ajustan bien a la recta de aguas mundiales definida por Craig. La única excepción son los Hervideros de Cofrentes que muestran un fuerte empobrecimiento en ¹⁸O, efecto que no se

puede justificar, como tradicionalmente se hacía, mediante el intercambio de oxígeno entre el gas CO_2 y el H_2O .

La mayor parte de los valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB DIC}}$ (-7 a +2 ‰) señalan que el que se trata de agua que han recibido un aporte de CO_2 profundo, pudiendo tener dos orígenes: magmático o metamorfismo de carbonatos. Estos descartan una posible génesis a partir de materia orgánica en rocas de bajo grado de metamorfismo. Por su contexto geológico, este segundo origen puede descartarse en la mayor parte de los casos. El agua de Villajuiga presenta un valor anómalo de $\delta^{13}\text{C}$ que quizás corresponda a una mezcla de CO_2 profundo con dióxido de carbono procedente de yacimientos petrolíferos en su vecina cuenca del Ampurdán.

Por otro lado, se muestra como los análisis de $\delta^{13}\text{C}$ pueden servir en el control de calidad en las aguas comerciales, para conocer si un agua envasada con gas se produce con el propio gas de su fuente natural o, por el contrario, recibe una inyección de gas CO_2 de origen industrial. Este criterio se basa en que la mayor parte del dióxido de carbono industrial se obtiene a partir de hidrocarburos con valores de $\delta^{13}\text{C}$ mucho más ligeros que los que aparecen en las aguas carbogaseosas naturales.

El contenido en tritio indica que se trata de aguas relativamente antiguas, de circulación profunda, con al menos varias decenas de años de permanencia en el subsuelo.

Los isótopos de $^3\text{He}/^4\text{He}$ y ^{20}Ne indican que una parte de estos gases proceden del manto además de la corteza y de la atmósfera, y confirman la existencia de una conexión entre el manto y la superficie. Estos resultados reafirman la conclusión de que el CO_2 presente tiene un origen profundo.

Además del alto contenido en especies de carbono inorgánico, las aguas carbónicas se caracterizan por sus altos niveles de radiactividad natural. Este hecho es la suma de tres factores:

- a) Las manifestaciones carbónicas tienden a ser más frecuentes sobre rocas graníticas y metamórficas que sobre rocas sedimentarias, pobres en elementos radiactivos.
- b) El rápido ascenso provocado por la exsolución del CO_2 , que favorece la salida de elementos radiactivos de vida corta como el característico gas radón
- c) El carácter agresivo del CO_2 , que facilita los procesos de disolución de manera que tienden a ser más salinas que otras aguas de circulación por granitos.

Esta tendencia a presentar altos niveles de radón y su frecuente ascenso a través de fallas profundas las hace interesantes en el estudio de precursores geoquímicos de movimientos sísmicos.

El conjunto de aguas carbónicas ibéricas no agota todas las posibilidades de modelos genéticos para la aparición de aguas subterráneas carbogaseosas en la Tierra, si bien entre las aguas carbónicas Ibéricas se pueden encontrar modelos análogos a los de las aguas carbogaseosas francesas de Badoit y Royat, las Checas de Karlovy Vary, las rumanas de Buzias, la rusas de Narzan y las australianas de Daylesford.

Dejando de lado el modelo genético más obvio, que son las aguas carbónicas en regiones volcánicas con actividad actual, como en el caso de las islas Canarias o las portuguesas de Azores, en la Península Ibérica no aparecen algunos contextos geológicos que dan lugar a aguas carbogaseosas, como los siguientes:

- a) Metamorfismo de contacto entre granitos Alpinos y calizas, como se supone que se produce el CO₂ del agua de Perrier,
- b) Evolución hidroquímica de aguas marinas confinadas entre rocas precámbricas y paleozoicas, que se ha planteado para la génesis de las aguas carbónicas de Saratoga (costa Este de EE UU).
- c) Descomposición térmica de carbonatos, como sucede en el campo geotérmico de Salton Sea, en la costa Oeste de EE UU. En este caso se propone que el gas CO₂ procede de la descomposición térmica de una potente serie sedimentaria deltaica de varios kilómetros de espesor.

El atlas de manifestaciones de aguas carbónicas en el mundo muestra que están prácticamente ausentes en zonas cratónicas y que se tienden a disponer en áreas tectónicamente activas. Dentro de éstas, destacan dos regiones:

- 1.- Europa Central
- 2.- El Cinturón Curcum-Pacífico o del Fuego.

Estas observaciones ya se apreciaban en el atlas anteriormente elaborado por Barnes et al. (1978), quienes proponían que las aguas carbónicas europeas son el resultado de una subducción de calizas marinas. Con la información geológica recopilada (Peninsular y del resto de Europa) se aprecia que las aguas carbónicas europeas tienden a manifestarse sobre materiales del orógeno hercínico, afectados por grandes fracturas alpinas de tipo extensivo, a las que se asocia una actividad volcánica intraplaca reciente pero actualmente extinta. De esta manera, resulta más probable un modelo de génesis de CO₂ profundo magmático en vez de un CO₂ producido por metamorfismo de carbonatos marinos.

La comparación entre la calidad química de las aguas carbónicas ibéricas y una base de datos con medio millar de análisis químicos de todo el mundo no refleja diferencias significativas. La distribución de frecuencias de los contenidos en sulfatos y cloruros de las aguas mundiales aumenta progresivamente, pero los bicarbonatos se concentran en una estrecha franja indicando la existencia de algún tipo de control. A diferencia de las aguas continentales ordinarias, el cloruro predomina sobre el sulfato, mientras que el sodio se presenta como el catión mayoritario.



7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIBLIOGRAFÍA

- AGUILERA, E.; CHIODINI, G.; CIONI, R.; GUIDI, M.; MARINI, L. y RACO, B. (2000). "Water chemistry of Lake Quilotoa (Ecuador) and assessment of natural hazards". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 97, 271-285.
- AIRES-BARROS, L.; MARQUES, J.M. y GRAÇA, R.C. (1995). "Elemental and isotopic geochemistry in the hydrothermal area of Chaves, Vila Pouca de Aguiar (Northern Portugal)". *Environmental Geology*, 25, 232-238.
- AIRES-BARROS, L.; MARQUES, J.M.; GRAÇA, R.C.; MATIAS, M.J.; VAN DER WEIJDEN, C.H.; KREULEN, R. y EGGENKAMP, H.G.M. (1998). "Hot and cold CO₂-rich mineral waters in Chaves geothermal area (northern Portugal)". *Geothermics*, 27 (1), 89-107.
- AIUPPA, A.; ALLARD, P.; D'ALESSANDRO, W.; MICHEL, A.; PARELLO, F.; TREUIL, M. y VALENZA, M. (2000). "Mobility and fluxes of major, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily)". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (11), 1827-1841.
- AIUPPA, A.; BELLOMO, S.; BRUSCA, L.; D'ALESSANDRO, W. y FEDERICO, C. (2003a). "Natural and anthropogenic factors affecting groundwater quality of an active volcano (Mt. Etna, Italy)". *Applied Geochemistry*, 18, 863-882.
- AIUPPA, A.; D'ALESSANDRO, W.; FEDERICO, C.; PALUMBO, B. y VALENZA, M. (2003b). "The aquatic geochemistry of arsenic in volcanic groundwaters from southern Italy". *Applied Geochemistry*, 18, 1283-1296.
- AKA, F.T.; KUSAKABE, M.; NAGAO, K. y TANYILEKE, G. (2001). "Noble gas isotopic compositions and water/gas chemistry of soda springs from the islands of Bioko, Sao Tomé and Annobon, along the Cameroon Volcanic Line, West Africa". *Applied Geochemistry*, 16, 323-338.
- ALBERT, J.F.; COROMINAS, J. y PARÍS, C. (1979). "El estudio hidrogeológico de los manantiales y su aplicación geológica: caso de las aguas termales, carbónicas y sulfídicas de Cataluña". *Acta Geológica Hispánica. Homenaje a Lluís Solé Sabarís*, 14, 391-394.
- ALBU, M.; BANKS, D. y NASH, H. (1997). "Hydrogeochemistry and origin of mineral waters". En "Mineral and Thermal Groundwater Resources", Eds. M. Albu, D. Banks y H. Nash. pp. 48-100. Chapman and Hall, Londres.
- ALLARD, P.; JEAN-BAPTISTE, P.; D'ALESSANDRO, W.; PARELLO, F.; PARISI, B. y FLEHOC, C. (1997). "Mantle-derived helium and carbon in groundwaters and gases of Mount Etna, Italy". *Earth and Planetary Science Letters*, 148, 501-516.
- ALLER, A.; GÓMEZ FERNÁNDEZ, E.; ALFÁGEME, S.; MARTÍNEZ MORÁN, O. y MORÁN, A. (1996). "Hidroquímica de las aguas minerales y minero-medicinales declaradas de utilidad pública en la provincia de León". *Tecnología del Agua*, 152, 56-62.
- ANDREO, B. (1997). "Hidrogeología de los acuíferos carbonatados en las sierras Blanca y Mijas". Servicio de publicaciones de la Universidad de Málaga y Confederación Hidrográfica del Sur. 489 p. Málaga.
- ANÓNIMO (1980). Council Directive 80/777/EEC of 15 July 1980 on the approximation of the laws of the Member States relating to the exploitation and marketing of natural mineral waters. Official Journal L 229, 30/08/1980, 1-10.

- ANÓNIMO (1992).** "Carbonated waters". *Consumer Reports*, September, pp. 569-571.
- ANPAM.** "Archivo Nacional de Puntos de Aguas Minero-Medicinales y de Bebida Envasada" del Instituto Geológico y Minero de España. Madrid.
- APPELO, C.A.J. y POSTMA, D. (1993).** "Geochemistry, groundwater and pollution". Editorial A.A. Balkema. 536 pp. Rotterdam.
- ARRESE, F.; LEGUEY, S. y RODRÍGUEZ MARTÍNEZ, J. (1969).** "Estudio hidrogeológico de los manantiales minero-medicinales de Lanjarón (Granada)". *Documentos de Investigación Hidrológica*, 6, 145-164. Barcelona.
- ARMIJO, (1968).** "Compendio de Hidrología Médica". Editorial Científico-Médica. 484 pp. Barcelona.
- ARNÓRSSON, S. y BARNES, I. (1983).** "The nature of carbon dioxide waters in Snaefellsnes, Western Iceland". *Geothermics*, 12 (2/3), 171-176.
- ASCENSAO, C.M. (2002).** "The occurrence of alkaline sulphurous waters in the Maciço Hespérico: hydrogeological frame and chemical genesis". Tesis Doctoral. Universidad de Lisboa.
- BACK, W.; LANDA, E.R. y MEEKS, L. (1995).** "Bottled water, spas, and early years of water chemistry". *Groundwater*, 33 (4), 605-614.
- BANKS, D.; SLETTEN, R.S.; HALDORSEN, S.; DALE, B.; HEIM, M. y SWENSEN, B. (1998).** "The thermal springs of Bockfjord, Svalbard: occurrence and major ion hydrochemistry". *Geothermics*, 27 (4), 445-467.
- BANKS, D. (1997).** "The spas of England". En "Mineral and Thermal Groundwater Resources", Eds. M. Albu, D. Banks y H. Nash. pp. 235-273. Chapman and Hall, Londres.
- BARNES, I.; IRWIN, W.P. y WHITE, D.E. (1978).** "Global distribution of carbon dioxide discharges and major zones of seismicity". U.S. Geological Survey Water Resources Investigations 78-39, Open-File Report, 12 pp.
- BAYÉS, J.C.; GÓMEZ, E.; GARCÍAS, F.; CASAS, M. y CERDÁ, V. (1996).** "Radium determinación in mineral waters". *Applied Radiation and Isotopes*, 7, 849-853.
- BENAVENTE, J.; CARDENAL, J.; CRUZ-SAN JULIÁN, J.; GARCÍA LÓPEZ, S.; ARAGUÁS, L. y LÓPEZ VERA, F. (1990).** Content analysis of stable isotopes in aquifers from the coastal mountainous chain of Gador-Lujar (southeast Andalusia, Spain). *Memoires of I.A.H.*, XXII (Part.1), 415-424, XXIInd International Congress, Water Resources in Mountainous Regions, Lausanne, Suiza.
- BERGFELD, D.; GOFF, F. y JANIK, C.J. (2001).** "Elevated carbon dioxide flux at the Dixie Valley geothermal field, Nevada; relations between surface phenomena and the geothermal reservoir". *Chemical Geology*, 177, 43-66.
- BERNARDI, M.; ZANASSI, A. y BRAZZOROTTO, C. (1997).** "Guida delle acque minerali italiane in bottiglia". III edizione. 196 pp. Edigroup, Italia.
- BERTOSSA, A. (1968).** "Eaux minérales et thermales du Rwanda". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. B- Oversea Countries, pp. 139-142 Checoslovaquia.
- BISCALDI, R.; LOPOUKHINE, M. y LE CLEZIO, M. (1995).** "Les eaux minérales en France. Les ressources, le marché, ses perspectives". Observatoire des matières premières. Ministère de L'Industrie, 53 pp y 25 figs. Paris.

- BLAVOUX, B.; DAZY, J. y SARROT-REYNAULD, J. (1982). "Information about the origin of thermomineral waters and gas by means of environmental isotopes in eastern Azerbaijan, Iran, and southeast France." *Journal of Hydrology*, 56 (1-2), 23-38.
- BLASCO, O.; ROLANDI, M.; CASAS, S. y BARRERA, J.L. (2001). "El sondeo surgente de Granátula de Calatrava (Ciudad Real)". VII Simposio de Hidrogeología. Hidrología y Recursos Hidráulicos, XXIII, 519-529. Murcia.
- BRAZZOROTTO, C. y CORTEMIGLIA, G.C. (1987). "Integrazioni ed aggiornamenti sulle caratteristiche delle acque di produzione nazionale commercializzate in Italia nel periodo 1919-1987". *Quaderni dell Istituto di geologia della Università di Genova*. Anno 8, n. 6, 303-473.
- CADISCH, J. (1968). "Die Mineralquellen der Schweiz". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. A- Europe, pp. 133-137. Checoslovaquia.
- CARAPEZZA, M.L.; BADALAMENDI, B.; CAVARRA, L. y SCALZO, A. (2003). "Gas hazard assesment in a densely inhabited area of Colli Albani Volcano (Cava del Selci, Roma). *Journal o volcanology and geothermal research*, 123, 81-94.
- CAPASSO, G.; FAVARA, R. y INGUAGGIATO, S. (2000). "Interaction between fumarolic gases and thermal groundwaters at Vulcano Island (Italy): evidences from chemical composition of dissolved gases in waters". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 102, 309-318.
- CARTWRIGHT, I.; WEAVER, T.; TWEED, S.; AHEARNE, D.; COOPER, M.; CZAPNIK, K. y TRANTER, J. (2000). "O, H, C isotope geochemistry of carbonated mineral springs in central Victoria, Australia: sources of gas and water-rock interaction durinnng dying basaltic volcanism". *Journal of Geochemical Exploration*, 69-70, 257-261.
- CARTWRIGHT, I.; WEAVER, T.; TWEED, S.; AHEARNE, D.; COOPER, M.; CZAPNIK, K. y TRANTER, J. (2002). "Stable isotope geochemistry of cold CO₂-bearing mineral spring waters, Daylesford, Victoria, Australia: sources of gas and water and links with waning volcanism". *Chemical Geology*, 185, 71-91.
- CARVALHO, J.M. (1983). "Captações profundas e proteção de águas minero-medicinais". III Simposio Nacional de Hidrogeología. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, V, 533-546. Pamplona.
- CASTANY, G. (1969). "Prospection et exploitation de eaux souterraines". Versión española (1972) "Prospección y explotación de las aguas subterráneas". Editorial Omega, 738 pp. Barcelona.
- CERÓN, J.C.; PULIDO, A. y PADILLA, A. (1993). "Caracterización hidroquímica de aguas termominerales contaminadas con CO₂ mediante iones minoritarios y trazas en el acuífero del Alto Guadalentín (Murcia, España)". *Rev. Soc. Geol. España*, 6 (3-4), 165-176.
- CERÓN, J.C. y PULIDO, A. (1994). "Evolución temporal y espacial de la contaminación por CO₂ en el acuífero del Alto Guadalentín (Murcia, España)". *Congreso sobre Análisis y Evolución de la Contaminación de las Aguas Subterráneas*. Tomo II, pp. 39-50. Grupo Español de la Asociación Internacional de Hidrogeólogos. Alcalá de Henares.
- CERÓN, J.C. (1995). "Hidrogeoquímica del acuífero del Alto Guadalentín (Murcia)". Tesis Doctoral, Universidad de Granada. Publicado por la Consejería de Medio Ambiente, Agricultura y Agua de la Región de Murcia, 1997.
- CERÓN, J.C.; PULIDO-BOSCH, A. y SANZ, C. (1998). "Isotopic identification of CO₂ from a deep origin in thermomineral waters of southeastern Spain". *Chemical Geology*, 149, 251-258.
- CHRISTENSON, B.W.; MROCZEK, E.K.; KENNEDY, B.M.; VAN SOEST, M.C.; STEWART, M.K. y LYON G. (2002). "Ohaaki reservoir chemistry: characteristics of an arc-type

- hydrothermal system in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 115, 53-82.
- CHATERJI, G.C. (1968).** "Mineral and thermal waters of India". En "Reports of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress". Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. B- Oversea Countries, pp. 21-43. Checoslovaquia.
- CHIODINI, G.; ALLARD, P.; CALIRO, S. y PARELLO, F. (2000).** "¹⁸O exchange between steam and carbon dioxide in volcanic and hydrothermal gases: Implications for the source of water". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (14), 2479-2488.
- CHIVAS, A.R.; BARNES, I.; EVANS, W.C.; LUPTON, J.E. y STONE J.O. (1987).** "Liquid carbon dioxide of magmatic origin and its role in volcanic eruptions". *Nature*, 326, 587-589.
- CIDU, R. y BAHAJ, S. (2000).** "Geochemistry of thermal waters from Morocco". *Geothermics*, 29, 407-430.
- CLARK, I. y FRITZ, P. (1997).** "Environmental Isotopes in Hydrogeology". Lewis. Nueva York.
- COMBE, M. (1968).** "Les sources thermo-minérales du Maroc". En "Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress". Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. B- Oversea Countries, pp. 121-137. Checoslovaquia.
- CONSEJERÍA DE POLÍTICA TERRITORIAL Y OBRAS PÚBLICAS DE LA COMUNIDAD AUTÓNOMA REGIONAL DE MURCIA-INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1988).** "Mapa de los sistemas acuíferos de la Región de Murcia. Escala 1:400.000". Sin memoria.
- CRAIG, H. (1961).** "Isotopic variations in meteoric waters". *Science*, 133, 1702-1703.
- CRAIG, H. y LUPTON, J.E. (1976).** "Rare gas geochemistry". *Earth and Planetary Science Letters*, 31, 369-385.
- CRUZ, J.V.; COUTINHO, R.M.; CARVALHO, M.R.; OSKARSSON, N. y GISLASON, S.R. (1999).** "Chemistry of waters from Furnas volcano, Sao Miguel, Azores: fluxes of volcanic carbon dioxide and leached material". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 92, 151-167.
- CRUZ, J.V. y FRANÇA, J.V. (2001).** "Mineral and thermal waters in the Azores archipelago (Portugal): geological setting and hydrogeochemical outline". New Approaches Characterizing Grounswater Flow, Seiler & Wohnlich (eds). Proceedings of the XXXI International Association of Hydrogeologists Congress, pp. 477-981. Munich, Alemania.
- CRUZ, J.; GARCÍA ROSSEL, L. y GARRIDO, J. (1972).** "Aguas termales de la provincia de Granada". *Bol. Inst. Geol. Min. España*, 83 (3), 56-65.
- CRUZ, J.; GARCÍA ROSSELL, L. y GRANDA, J.M. (1979).** "Nuevos datos sobre las aguas termales de la provincia de Granada". II Simposio Nacional de Hidrogeología. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, V, 533-546. Pamplona.
- CRUZ-SAN JULIÁN, J.; BENABENTE, J.; MARTÍNEZ GARRIDO, J.C.; MORAL, F.; ARAGUÁS, L. y LÓPEZ VERA, F. (1990).** "Deuterium and oxygen-18 content in karstic aquifers in the sierras de Cazorla and Segura (Betic Cordillera, Sapin)". *Memoires of I.A.H.*, XXII (Part.1), 425-433, XXIInd International Congress, Water Resources in Mountainous Regions, Lausanne, Suiza.
- CRUZ, J. y MORALES, T. (1985).** "Evaluación de los sistemas hidrotermales de la Comunidad Autónoma Vasca a partir de su hidroquímica". *Bol. Inst. Geol. Min. de España*, 96, 50-57.
- CUSTODIO, E. y LLAMAS, M.R. (1982).** "Hidrología subterránea". Editorial Omega. Barcelona.

- DA SILVA LIMA, A. y OLIVEIRA DA SILVA, M. (2000). "Utilização de isótopos ambientais na estimativa das áreas de recarga em regiões graníticas (Minho-NW de Portugal)". Jornadas sobre "Las aguas subterráneas en la Península Ibérica". AIH, Grupo Español. Julio 2000. La Coruña.
- DAMIANI, A.V. y MORETTI, A. (1968). "Italian Thermal and Mineral Springs". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. A- Europe, pp. 87-98. Checoslovaquia.
- DAVIS, S.N. y DE WIEST, R.J.M. (1966). "Hidrogeology". Traducción al castellano en 1971. Editorial Ariel. 563 pp. Barcelona.
- DEINES, P. (1980). "The isotopic composition of reduced organic carbon". In P. Fritz & J.Ch. Fontes, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 1. The Terrestrial Environment A, pp. 329-406. Amsterdam: Elsevier.
- DEGENS, E.T. (1969). "Biogeochemistry of Stable Carbon Isotopes". En "Organic Geochemistry, Methods and Results", pp. 304-329, Eds.G. Eglinton & M.T.J. Murphy. Springer-Verlag, Berlín, R.F. Alemania.
- DIXON C.G. y MORTON W.H. (1968). "Thermal and mineral waters in Uganda". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. B- Oversea Countries, pp. 191-200. Checoslovaquia.
- DIRECÇÃO-GENERAL DE GEOLOGIA DE MINAS (1992). "Termas e águas engarrafadas em Portugal". Lisboa.
- DIVISION NATIONALE DEL EAUX MINÉRALES ET THERMALES (1997). "Les eaux minérales et le gaz carbonique". Note technique n° 10. Secrétariat d'Etat à l'Industrie, Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie. 22 pp. Paris, Francia.
- DOLUKHANOVA, N.I. (1961). "Les conditions de la formation et les règles de la répartition des eaux minérales sur le territoire de l'Arménie soviétique". Réunion de Rome, Congrès Géologique International, Association Internationale des Hydrogéologues. Mémoires, Tome IV, 107-110. Secrétariat de l'A.I.H., Paris, 1963.
- DOWGIALLO, J. (1986). "Thermal waters of the Yemen Arab Republic". *Geothermics*, 15 (1), 63-76.
- DOWGIALLO, J. (2002). "The Sudetic geothermal region of Poland". *Geothermics*, 31, 343-359.
- DREVER, J.I. (1982). "The geochemistry of natural waters". Editorial Prentice-Hall International. 388 pp. Londres.
- DUAN, Z. y SUN, R. (2003). "An improved model calculatinf CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar". *Chemical Geology*, 193, 257-271.
- EDMUNDS, W.M.; TAYLOR, B.J. y DOWNING R.A. (1968). "Mineral and Thermal Waters of the United Kingdom". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. A- Europe, pp. 139-158. Checoslovaquia.
- ENCICLOPEDIA ESPASA. Editorial Espasa Calpe. Madrid.
- EPSTEIN, S. y MAYEDA, T. (1953). "Variation of ¹⁸O content of waters from natural sources". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4, 213.
- ERENTÖZ, C. y TERNEK, Z. (1968). "Eaux thermominérales de la Turquie". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. B- Oversea Countries, pp. 75-84. Checoslovaquia.

- ESLAVA (1992). "Comarcas de Andalucía de la A a la Z". Tomo III. Diario "El Ideal".
- ETIOPE, G. y MARTINELLI, G. (2002). "Migration of carrier and trace gases in the geosphere: an overview". *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 129, 185-204.
- EVANS, W.C.; SOREY, M.L.; COOK, A.C.; KENNEDY, B.M.; SHUSTER, D.L.; COLVARD, E.M.; WHITE, L.D. y HUEBNER, M.A. (2002). "Tracing and quantifying magmatic carbon discharge in cold groundwaters: lessons learned from Mammoth Mountain, USA". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 114, 291-312.
- FAVARA, R.; GRASSA, F.; INGUAGGIATO, S. y VALENZA, M. (2001). "Hydrogeochemistry and stable isotopes of ternal springs: earthquake-related chemical changes along Belice Fault (Western Sicily)". *Chemical Geology*, 16, 1-17.
- FAURE, G. (1986). "Principles of Isotope Geology". Second edition. John Wiley & Sons. Nueva York.
- FEDERICO, C.; AIUPPA, A.; ALLARD, P.; JEAN-BAPTISTE, P.; PARELLO, F. y VALENZA, M. (2002). "Magma-derived gas influx and water-rock interactions in the volcanic aquifer of Mt. Vesuvius, Italy". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (6), 963-981.
- FERNÁNDEZ RUBIO, R.; MORENO, I.; CUESTA, M. y TORRES, J.A. (1983). "Captación de aguas subterráneas mediante sondeos horizontales en Lanjarón". III Simposio Nacional de Hidrogeología. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, IX, 397-406. Madrid.
- FERRY, J. (1997). "Natural mineral waters of Mineralnye Vody region of north Caucasus, CIS". En "Mineral and Thermal Groundwater Resources", Eds. M. Albu, D. Banks y H. Nash, pp. 317-328. Chapman and Hall, Londres.
- FERU, M.U. y FERU, A. (1997). "The spa of Buzias, Romania". En "Mineral and Thermal Groundwater Resources". Eds. M. Albu, D. Banks y H. Nash. Chapman and Hall, pp. 376-388, Londres.
- FONT, A. (1980). "Estudio de los manantiales ferruginosos de Les Gavarres". *Analectas Farmacéutico-Gerundenses*, X, 109-133. Colegio Oficial de Farmacéuticos de Gerona.
- FONTAINE, H. (1968). "Sources thermales et minérales du Sud Viêt-Nam". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. B- Oversea Countries, pp. 63-68. Checoslovaquia.
- FORTUNA, E. (1993). "Unrivalled growth for natural mineral waters". *Soft Drinks Management International*, Sep. 25-26.
- FOUILLAC, C. (1983). "Chemical geothermometry in CO₂-rich thermal waters. Example of the French Massif Central". *Geothermics*, 12 (2/3), 149-160.
- FRANKO, O. y KRÁL, M. (1994). "Hydrogeothermics of Czechoslovakia". *Hydrogeothermics*, 15, 21-42.
- FREEZE, R.A. y CHERRY, J.A. (1979). "Groundwater". Englewood Cliffs, N.J. Prentice Hall. 604 pp.
- FRICKE, K y MICHEL, G. (1968). "Mineral und Thermalwässer der Bundesrepublik Deutschland". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. A- Europe, pp. 31-57. Checoslovaquia.
- FRIEDLI, H.; LOTSCHER, H.; OESCHGER, H.; SIEGENTHALER, U. y STAUFFER, B. (1986). "Ice core record of the ¹³C/¹²C ratio of atmospheric CO₂ in the past two centuries". *Nature*, 324, 237-238.
- FYTIKAS, M. y KAVOURIDIS, TH. (1985). "Geothermal area of Sousaki-Loutraki". Eds. Romijn, E.; Groba, E.; Lüttig, G.; Fiedler, K.; Laugier, R.; Löhnert, E. y Garagunis, C., pp. 19-34. Theophrastus Publications. Atenas, Grecia.

- GARCÍA DEL RIO, J. (2002).** "El CO₂ en el siglo XXI". *Cerveza y Malta*, XXXIX (1), 23-29.
- GARCÍA AYUSO, J. de D. y FUENTES, A. (1980).** "Farmacodinámica e indicaciones terapéuticas de las aguas de Lanjarón". Monografías de la Real Academia de Farmacia. Balneario Lanjarón, pp. 67-74.
- GARCÍA PUERTAS, P.; TENORIO, D. y VIDAL, M. (1990).** "Análisis físico-químico de las aguas mineromedicinales del balneario de Alange". En "Balneario de Alange", pp. 41-45. Monografías de aguas minerales y mineromedicinales. Real Academia Nacional de Farmacia. Madrid.
- GARCÍA PUERTAS, P.; GARCÍA MATA, M.; TENORIO, M.D. y ORZAEZ, M.T. (1998).** "Análisis físico-químico del agua minero-medicinal del balneario "Hervideros de Cofrentes", (Valencia)". En "Hervideros de Cofrentes", pp. 25-42. Monografías de aguas minerales y mineromedicinales. Real Academia Nacional de Farmacia. Madrid.
- GHENEA, C. y NICOLESCU, M. (1968).** "Aperçu général sur les eaux minérales et thermales de Roumanie". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. A- Europe, pp. 99-112. Checoslovaquia.
- GHERARDI, F.; PANICHI, C.; YOCK, A. y GERARDO-ABAYA, J. (2002).** "Geochemistry of the surface and deep fluids of the Miravalles volcano geothermal system (Costa Rica)". *Geothermics*, 31, 91-128.
- GIZAW, B. (1996).** "The origin of high bicarbonato and fluoride concentrations in waters of the Main Ethiopian Rift Valley, East African Rift system". *Journal of African Earth Sciences*, 22 (4), 391-402.
- GÓMEZ, E.; ALFÁGEME, S.; MORÁN, A.; ALLER, A. y MARTÍNEZ, O. (1992).** "Las aguas minerales, termales y minero-medicinales de León". Colección Conocer León, Nº 11, 128 pp. Ediciones de la Universidad de León.
- GÓMEZ GONZÁLEZ, P. (2002).** "Estudio del impacto de la mina de uranio Los Ratones (Albalá, Cáceres) sobre las aguas superficiales y subterráneas: modelación hidrogeoquímica". Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- GONZÁLEZ CASADO, J.M. (2003).** Comunicación personal.
- GRANDA, J.M.; MARTÍN, A. y GARCÍA ROSSELL (1979).** "Estudio geoquímico de aguas termales de España meridional. I. Macroconstituyentes". II Simposio Nacional de Hidrogeología. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, V, 589-611. Pamplona.
- GRANDA, J.M.; MARTÍN, A. y GARCÍA ROSSELL (1979).** "Estudio geoquímico de aguas termales de España meridional. II. Microconstituyentes". II Simposio Nacional de Hidrogeología. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, V, 613-631. Pamplona.
- GRAULICH, J.M. (1968).** "Eaux minérales et thermales de Belgique". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. A- Europe, pp. 9-15. Checoslovaquia.
- GRAY, N.F. (1994).** "Calidad del agua potable. Problemas y soluciones". 301 pp. Edit. Acribia. Zaragoza.
- GREBER, E. (1994).** "Deep circulation of CO₂-rich paleowaters in a seismically active zone (Kuzuluk/Adapazari, Northwest Turkey)". *Geothermics*, 23 (2), 151-174.
- GREEN, M. y GREEN, T. (1994).** "The good water guide. The world's best water guide". Revisión de la edición de 1985. Rosendale Press Ltd. 200 pp. Londres.

- GREENWOOD, N.N. y EARNSHAW, A. (1997).** "Chemistry of the Elements". Second Edition. 1.200 pp. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- HABA, S. y RODRIGO, V. (1991).** "Aguas medicinales y tradición popular en Extremadura". Cuadernos Populares, 36 y 39. 36 pp. Editora Regional de Extremadura.
- HADZISEHOVIC, M.; DANGIC, A.; MILJEVIC, N.; SIPKA, V. y GOLOBOCANIN, D. (1995).** "Geothermal-water characteristics in the Surdulica aquifer". *Groundwater*, 33 (1), 112-123.
- HAUSER, A. (1997).** "Catastro y caracterización de las fuentes de aguas minerales y termales de Chile". Servicio Nacional de Geología y Minería de Chile. Boletín N° 50. 90 pp. Santiago de Chile, Chile.
- HEM, J.D. (1985).** "Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water". Third Edition. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254. 264 pp. Virginia, EE.UU.
- HEMING, R.F. (1968).** "The mineral and thermal waters of the territory of Papua and New Guinea". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. B- Oversea Countries, pp. 293-304. Checoslovaquia.
- HERNÁNDEZ PACHECO, F. (1949).** "La tectónica peninsular y su relación con las aguas mineromedicinales". Discurso de entrada en la Real Academia de Farmacia, 126 pp. Madrid.
- HERRÁEZ, M.I. (1983).** "Análisis de las variaciones de los isótopos ambientales estables en el sistema acuífero detrítico terciario de Madrid". Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. 439 pp. Madrid.
- HILLAIRE-MARCEL, G. (1986).** "Isotopes and Food". En "Handbook of Environmental Isotope Geochemistry", Vol. 2. The Terrestrial Environment B, pp. 507-548. Eds. P. Fritz & J.Ch. Fontes. Elsevier. Amsterdam, Holanda.
- HOKE, L.; POREDA, R.; REAY, A. y WEAVER, S.D. (2000).** "The subcontinental mantle beneath southern New Zealand, characterised by helium isotopes in intraplate basalts and gas-rich springs". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (14), 2489-2507.
- HORNERO, J.; ARAGÓN, R. y MORA, V. (1992).** "Calidad de las aguas en los acuíferos de la Cuenca del Segura". V Simposio de Hidrogeología. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, XVI, 17-33. Alicante.
- HRKAL, Z. (1997).** "The mineral and thermal waters of the Krusné Hory rift valley, Czech Republic". En "Mineral and Thermal Groundwater Resources", Eds. M. Albu, D. Banks y H. Nash, pp. 357-375. Chapman and Hall, Londres.
- IGARASHI, G.; SAEKI, S.; TAKAHATA, N.; SUMIKAWA, K.; TASAKA, S.; SASAKI, Y.; TAKAHASHI, M. y SANO, Y. (1995).** "Ground-water Radon Anomaly Before the Kobe Earthquake in Japan". *Science*, 269, 60-61.
- INGUAGGIATO, S.; PECORAINO, G. y D'AMORE, F. (2000).** "Chemical and isotopical characterisation of fluid manifestations of Ischia Island (Italy)". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 99, 151-178.
- INSTITUTO DO AMBIENTE DE PORTUGAL (1992).** "Atlas do ambiente de Portugal". Hoja I.20. Atlas de aguas minerais de Portugal. Lisboa.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1953).** "Mapa geológico nacional a escala 1:50.000. Hoja nº 295 (Bañolas)". Memoria, 111 pp. Madrid.

- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1978h).** "Mapa geológico nacional a escala 1:50.000. Hoja nº 1042 (Lanjarón)". Memoria, 65 pp. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1979).** "Estudio geotérmico preliminar de la Depresión de la Selva". Informe interno. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1980a).** "Estudio de las aguas minerales del área de Galicia con vistas a su posible utilización como recurso geotérmico". Número de registro interno del IGME: 00666. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1980b).** "Estudio de las manifestaciones termales de Ciudad Real, orientadas a su posible explotación como recursos geotérmicos". Número de registro interno del IGME: 00667. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1980c).** "Calidad de las aguas subterráneas en las cuencas del Sur de España. Primer informe". *Colección Informe*, 172 pp. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1980d).** "Mapa geológico de España a escala 1:50.000, Hoja nº 749 (Jalance)". Memoria 38 pp. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1980e).** "Mapa geológico de España a escala 1:50.000, Hoja nº 303 (Verín)". Memoria 30 pp. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1980f).** "Estudio de las posibilidades de utilización de energía geotérmica en las provincias de Castellón de la Plana, Valencia y Alicante". Número de registro interno del IGME: 00688. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1981b).** "Mapa geológico de España a escala 1:50.000, Hoja nº 224 (Puenteareas)". Segunda Serie. Memoria 44 pp. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1982).** "Mapa hidrogeológico de España a escala 1:50.000. Hoja 760 (Daimiel)". Memoria 28 pp. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1983).** "Estudio geoquímico de las manifestaciones termales de Granada, Almería y Murcia". Informe Interno nº 50375. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1983b).** "Mapa geológico de España a escala 1:50.000. Hoja 333 (Santa Coloma de Farners)". Memoria 38 pp. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1983b).** "Prospección geotérmica preliminar en el área de la Fuensanta, Velez Rubio, Lorca y Alhama de Murcia". 4 tomos. Número de registro interno del IGME: 00844. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1984a).** "Proyecto de investigación geotérmica en el Vallés mediante sondeos de reconocimiento y síntesis hidrogeotérmica. Volumen 1: Síntesis hidrogeológica del Vallés (memoria y anexos). Volumen 3: Síntesis hidrogeológica de la Selva". Número de registro interno del IGME: 00837. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1984b).** "Proyecto de investigación geotérmica preliminar del Pirineo Oriental, zona meridional del prelitoral catalán e Islas Baleares. Tomos 1 y 2: Estudio geotérmico preliminar del Pirineo Catalán". Compañía General de Sondeos S.A. Informe interno. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1985a).** "Prospección geoquímica y termométrica en la provincia de Ciudad Real". Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1985b).** "Manantiales termales y minero-medicinales del Principado de Asturias". Madrid.

- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1985c).** “Segunda fase de la investigación de las posibilidades de existencia de energía geotérmica en la comarca de Mazarrón-Aguilas (Murcia)”. Número de registro interno del IGME: 00866. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1986a).** “Informe sobre las aguas minero-medicinales, minero-industriales y de bebida envasadas existentes en España. Estudio preliminar”. Colección Informe. 134 pp. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1986b).** “Mapa geológico de España a escala 1:50.000. Hoja nº 759 (Piedrabuena)”. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1988a).** “Inventario de puntos de agua minero-medicinales, minero-industriales y de bebida envasada de la Comunidad de Galicia”. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1988b).** “Mapa geológico de España a escala 1:50.000. Hoja nº 784 (Ciudad Real)”. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (1988c).** “Mapa geológico de España a escala 1:50.000. Hoja nº 785 (Almagro)”. Madrid.
- INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA-JUNTA DE ANDALUCÍA (1991).** “Evaluación del estado actual de las aguas minerales en la Comunidad Autónoma de Andalucía”. Memoria y 8 tomos, Número de registro interno del IGME: 35747. Madrid.
- INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA (1991).** Comunidad Valenciana. “Aguas minerales en la Comunidad Valenciana”. Informe Interno. Madrid.
- INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA (1993a).** “Estudio para la evaluación de las aguas minero-medicinales, minerales naturales, de manantial, termales y minero-industriales en el territorio de Catalunya. El macizo granítico de Les Guilleries-El Monseny (Girona y Barcelona)”. Primer informe final. 4 Tomos. Número de registro interno del IGME: 34617 y 34622. Madrid.
- INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA (1993b).** “Las aguas subterráneas en España. Estudio de síntesis”. Segunda edición. 2 Tomos. Memoria, 591 pp. + planos. Madrid.
- INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA (1994b).** “Mapa hidrogeológico de España a escala 1:50.000. Hoja nº 358 (Figuera)”. Memoria, 83 pp. Madrid.
- INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA (1994c).** “Mapa geológico de España a escala 1:50.000, Hoja nº 295 (Baños)”. Memoria, 67 pp. Madrid.
- INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA (1995).** “Aguas minerales”. En “Libro Blanco de la Minería en Madrid”, Capítulo 8, 171-186. Ediciones del ITGE. Madrid.
- INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA (1995).** “Mapa geológico de la Península Ibérica, Baleares y Canarias. Escala 1:1.000.000”. Sin memoria. Madrid.
- INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA (1997).** “Calidad química y contaminación de las aguas subterráneas en España, período 1982-1993. Cuenca Norte”. Colección informes. 203 pp. Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (2001).** “Las aguas minerales en España. Visión histórica, contexto hidrogeológico y perspectiva de utilización”. Eds. J. Baeza, J.A. López Geta y A. Ramírez. 454 pp Madrid.
- INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE ESPAÑA (2003).** “Atlas hidrogeo-lógico de la provincia de Sevilla”. Capítulo 14: “Aguas minerales y termales”, pp. 172-175. Madrid.

- IRIBAR, V. y ANTIGÜEDAD, I. (1996).** "Definición de zonas de recarga de manantiales kársticos mediante técnicas isotópicas ambientales". *Jornadas sobre Recursos Hídricos en Regiones Kársticas*, Vitoria, pp. 271-279.
- IRWIN, W.P. y BARNES, I. (1980).** "Tectonic relations of carbon dioxide discharges and earthquakes". *Journal of Geophysical Research Letters*, 85, 3115-3121.
- ITO, T. (1992).** "Seismo-geochemical anomalies of He/Ar ratio of gas bubbles at Hoshima Spa, near Matsushino, Nagano Prefecture, central Japan". *Journal Earth and Planetary Science Nagoya Univ.*, 47, 37-47.
- IVANOV, V.V.; KONONOV, V.I. y SUGROBOV, V.M. (1968).** "Main regularities of the formation of hydrothermal waters in the regions of recent volcanism". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Genesis of Mineral and Thermal Waters, pp 151-159. Checoslovaquia.
- IVANOV, V.V. (1982).** En "Los factores naturales sobre el hombre". Tsarfis, V. Ed. Mir.
- JEONG, Ch.-H. (2001).** "Geochemistry and Génesis of CO₂-rich waters from Mesozoic granitoids and their nearby rocks in Korea". New Approaches Characterizing Grounswater Flow, Seiler & Wohnlich (eds). Proceedings of the XXXI International Association of Hydrogeologists Congress, pp. 977-981. Munich, Alemania.
- KAKURA, G. (1968).** "The common features of the genesis of mineral waters in the NW part of the Bohemian Massif". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Genesis of Mineral and Thermal Waters. pp 41-44. Checoslovaquia.
- KAKURA, G.; FRANKO O.; GAZDA, S. Y SILAR, J. (1968).** "Thermal and Mineral Waters of Czechoslovakia". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. A- Europe. pp 17-29. Checoslovaquia.
- KERRICK, D.M.; McKIBBEN, M.A.; SEWARD, T.M. y CALDEIRA, K. (1995).** "Convective hydrothermal CO₂ emission from high heat flow regions". *Chemical Geology*, 121, 285-293.
- KHARAKA, Y.K.; THORSDEN J.J. y WHITE, L.I.D. (2002).** "Isotope and chemical Compositions of Meteoric and Thermal Waters and Snow from the Greater Yellowstone National Park Region". U.S. Geological Survey, Open-File Report 02-194. Menlo Park, California, EE.UU.
- KHILYUK, L.F.; CHILINGAR, G.V.; ROBERTSON, J.O. y ENDRES, B. (2000).** "Gas Migration, Events Preceding Earthquakes". Gulf Professional Publishing. 400 pp. EE.UU.
- KING, C.-Y. (1984).** "Gas Geochemistry Applied to Earthquake Prediction: An Overview". *Journal of Geophysical Research*, 91 (12), 12269-12281.
- KLING, G.W.; EVANS, W.C., TUTTLE, M.L. y TANYULEKE, G. (1994).** "Degassing of Lake Nyos". *Nature*, 368, 405-406.
- KOH, Y.K.; KIM, C.S.; BAE, D.S.; KIM, K.S. y CHOI, H.S. (1999).** "Geochemistry of CO₂-rich water in the Jungwon area, Korea". Isotope Techniques in Water Resources Development and Management. IAEA, CSP2/C, pp. 427-436. Vienna, Austria.
- KOH, Y.K.; KIM, C.S.; BAE, D.S. y KIM, K.S. (1999).** "Hydrochemistry and environmental isotope studies of the thermal water at the Munkyeong area in Korea". New Approaches Characterizing Grounswater Flow, Seiler & Wohnlich (eds). Proceedings of the XXXI International Association of Hydrogeologists Congress, pp. 983-988. Munich, Alemania.

- KUSAKABE, M.; TANYALEKE, G.Z.; McCORD, S.A. y SCHLADOW, S.G. (2000). "Recent pH and CO₂ profiles at Lakes Nyos and Monoun, Cameroon: implications from the degassing strategy and its numerical simulation". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 97, 241-260.
- LA RUFFA, G.; PANICHI, C.; KAVOURIDIS, T.; LIBEROPOULOU, V.; LEONTIADIS, J. y CAPRAI, A. (1999). "Isotope and chemical assessment of geothermal potential of Kos Island, Greece". *Geothermics*, 28, 205-217.
- LaMOREAUX, E.P. (2001). Perrier. En "Springs and bottled waters of the world". Eds. E.P.LaMoreaux y J.T. Tanner. Springer Verlag, Berlín.
- Le BAIL, A. y BUCHSTEIN, M. (1968). "Les sources thermales et thermo-minerales de la République Démocratique de Congo". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. B- Oversea Countries, pp. 87-104. Checoslovaquia.
- LESNIAK, K.A. y SIEGEL, D.I. (2000). "The isotopic geochemistry of the Saratoga Springs"; implications for the origin of solutes and source of carbon dioxide gas". *Abstracts with programs- Geological Society of America*, 2000, Vol. 32, Issue 7, pp. 62. Boulder, Colorado.
- LO TEN HAVEN, H.; KONINGS, R.; SCHOONEN, M.A.A.; JANSEN, J.B.H.; VRIEND, S.P.; VAN DER WEIJDEN, C.H. y BUITENKAMP, J. (1985). "Geochemical studies in the drainage basin of the rio Vouga (Portugal). II. A Model for the Origin of Hydrothermal Water in the Vouzela Region". *Chemical Geology*, 51, 225-238.
- LOPES, P. ; MARTINS, A. y CALADO, M.A. (1983). "Estancias termais". III Semana de Hidrogeologia. Guia de excursões. Dep. de Geologia, Facultad de Ciencias, Universidade de Lisboa.
- LÓPEZ AZCONA, J.M. y FERNÁNDEZ RUBIO, R. (1980). "Consideraciones sobre los manantiales minero-medicinales de Lanjarón". *An. Real Acad. Farm.*, XLVI (2), 251-274. Madrid.
- LÓPEZ J.L. Y MARTÍNEZ ROBLES, F. (1820). "Memoria sobre los Montes de Toledo". Disponible en www.retuertadelbullaque.com/historia/bandolero/memorias.htm.
- LÓPEZ VERA, F. y GÓMEZ ARTOLA, C. (1984). "Geoquímica de las aguas profundas del acuífero de Madrid". I Congreso Español de Geología, Tomo IV, 189-201. Segovia.
- LORENZ, J. (1999). "Quelques exemples de stations classées par types hydrochimiques ». *Géochronique*, Decembre, 11-13.
- LOURENÇO, C. y RIBEIRO, L. (2000). "Aplicação da análise multivariada de dados às águas gasocarbónicas de Pedras Salgadas". Jornadas sobre "Las aguas subterráneas en la Península Ibérica". AIH. Grupo Español. Julio 2000. La Coruña.
- LUND, J.W. (2000a). "Spa, Pearl of Ardenes". *GHC Bulletin*, September, 9-12.
- LUND, J.W. (2000b). "Geothermal Spas in the Czech Republic and Slovakia". *GHC Bulletin*, September, 35-37.
- LUND, J.W. (2000c). "Balneological use of thermal waters in the USA". *GHC Bulletin*, September, 31-34.
- LLOPIS, N. (1951). "Estudio hidrogeológico de los alrededores de Caldas de Malavella". *Espeleon*, 2-3 (2), 103-164.
- LLOYD, J.W. y HEATHCOTE, J.A. (1985). "Natural inorganic hydrochemistry in relation to groundwater". Editorial Oxford University Press. 296 pp. Oxford.
- MADOZ, P. (1845). "Diccionario Geográfico-Estadístico-Histórico de España". Madrid.

- MAESTRO, M.T.; ROLANDI, M.; PEÑA, E. y BARRERA, J.L. (2001).** “Caracterización hidroquímica del “geiser” de Granátula de Calatrava (Ciudad Real)”. VII Simposio de Hidrogeología. *Hidrología y Recursos Hidráulicos*, XXIII, 691-702. Murcia.
- MAGARITZ, M y GAT, J.R. (1981).** “Review of the natural abundance of hydrogen and oxygen isotopes”. En “Stable isotope hydrology. Deuterium and oxygen-18 in the water cycle”. Eds. J.R. Gat y R. Gonfiantini. International Atomic Energy Agency. Pp. 85-102. Viena, Austria.
- MAISONNEUVE, J. y RISLER, J. (1979).** “Le ceinture péri-alpine «carbogazeuse» de L’Europe occidentale”. *Bulletin du BRGM*, III (2), 109-120.
- MAMYRIN, B.A. y TOLSTIKHIN, L.N. (1984).** “Collection and preparation of natural helium samples for mass-spectrometric analysis”. En “Helium isotopes in nature”. Colección “Developments in Geochemistry”, Nr 3. Ed. Elsevier, 270 pp.
- MARINER, R.H.; EVANS, W.C.; PRESSER, T.S. y WHITE, L.D. (2003).** “Excess nitrogen in selected thermal and mineral springs of the Cascade Range in northern California, Oregon and Washington: sedimentary or volcanic in origin?”. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 121, 99-114.
- MARQUES, J.M.; CABELEIRA, M.M. y AIRES-BARROS. L. (2001b).** “Sobre a interacção entre águas superficiais e profundas da região de Chaves (N-Portugal)”. En “Las aguas subterráneas en el Noroeste de la Península Ibérica”. IGME. Madrid.
- MARQUES, J.M.; CARREIRA, P.; AIRES-BARROS. L. y GRAÇA (2000).** “Nature and role of CO₂ in some hot and cold HCO₃/Na/CO₂-rich portuguese mineral waters: a review and reinterpretation”. *Environmental Geology*, 40 (1-2), 53-63.
- MARQUES, J.M.; MONTEIRO SANTOS, F.A.; GRAÇA, R.C.; CASTRO, R.; AIRES-BARROS, L. y MENDES VICTOR, L.A. (2001a).** “A geochemical and geophysical approach to derive a conceptual circulation model of CO₂ -rich mineral waters: A case study of Vilarelho da Raia, northern Portugal”. *Hidrogeology Journal*, 9, 584-596.
- MARTÍNEZ GALÁN, I. (1997).** “Balnearios y manantiales de aguas minero-medicinales de la Comunidad Autónoma de Madrid”. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- MARTINS, J. (2001).** “As águas subterráneas no abastecimento de núcleos urbanos do norte do Portugal”. En “Las aguas subterráneas en el Noroeste de la Península Ibérica”. IGME. Madrid.
- MAS PLA, J. y VILANOVA, E. (2001).** “Dinámica del sistema hidrogeológico Baix Ter-Gavarres en base a isótopos estables”. Conferencia Int. “Las caras del agua”. Septiembre 2001. Barcelona.
- MAS PLA, J. (2000 - 2004).** Comunicaciones personales.
- MATIA, LL. (1991).** “Medida del potencial redox en aguas subterráneas: una propuesta de aplicación”. *Hidrogeología, estado actual y prospectiva*, 183-200. Ed. Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería. Barcelona.
- MAYO, A.L. y MULLER, A.B. (1997).** “Low temperature diagenetic-metamorphic and magmatic contributions of external CO₂ gas to shallow groundwater system”. *Journal of Hydrology*, 197, 286-304.
- MAZOR, E. (1997).** “Chemical and isotopic groundwater hydrology. The applied approach”. 2nd Edition. Marcel Dekker, Inc., 425 pp. Nueva York.
- MINISSALE, A.; KERRICK, D.M.; MAGRO, G.; MURRELL, M.T.; PALADINI, M.; RIHS, S.; STURCHIO, N.C.; TASSI, F. y VASELLI, O. (2002).** “Geochemistry of Quaternary travertines in the region north of Rome (Italy): structural, hydrologic and paleoclimatic implications”. *Earth and Planetary Science Letters*, 203, 709-728.

- MINISSALE, A.; VASELLI, O.; TASSI, F.; MAGRO, G. y GRECHI, G.P. (2002). "Fluid mixing in carbonate aquifers near Rapolano (central Italy): chemical and isotopic constrains". *Applied Geochemistry*, 17, 1329-1342.
- MINISSALE, A.; MAGRO, G.; MARTINELLI, G.; VASELLI, O. y TASSI, G.F. (2000). "Fluid geochemical transect in the Northern Apennines (central-northern Italy): fluid genesis and migration and tectonic implications". *Tectonophysics*, 319, 199-222.
- MINISTERIO DE COMERCIO Y TURISMO (1994). "Guía de Balnearios". 176 pp. Madrid.
- MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS (1975). "Estudio científico de los recursos de agua en las Islas Canarias (SPA/69/515). Volumen III, Provincia de Santa Cruz de Tenerife. Dirección General de Obras Hidráulicas. Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo, UNESCO. Madrid.
- MÖLLER, P.; DULSKI, P.; GERSTENBERGER, H.; MORTEANI, G. y FUGANTI, A. (1998). "Rare earth elements, yttrium and H, O, C, Sr, Nd and Pb isotope studies in mineral waters and corresponding rocks from NW-Bohemia, Czech Republic". *Applied Geochemistry*, 13, 975-994.
- MONTEIRO, A. y MENDES, L. (1997). "The regional circulation model of Chaves geothermal field. A contribution to its knowledge". *Hidrogeología*, 14, 33-43.
- MOOK, W.G. (2000). "Environmental Isotopes in the Hidrological Cycle". Principles and Applications. Vol. 1, Introduction: Theory, Methods, Review. IAEA. Viena.
- MOOK, W.G.; KOOPMANS, M.; CARTER A.F. y KEELING, C.D. (1983). "Seasonal, latitudinal and secular variations in the abundance and isotopic ratios of atmospheric carbon dioxide. 1.-Results from land stations". *Journal Geophys. Res.*, 88, 10915-10933.
- MÖRNER, N.A. y ETIOPE, G. (2002). "Carbon degassing from the lithosphere". *Global and Planetary Change*, 33, 185-203.
- MUFFLER, L.J.P y WHITE, D.E. (1968). "Origin of CO₂ in the Salton Sea geothermal system, Southeastern California, U.S.A.". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Genesis of Mineral and Thermal Waters. pp. 185-194. Checoslovaquia.
- MUKHERJEE, A.L. (1985). "Geochemistry and hydrology of thermal springs in Monghyr district, Bihar, India. Edits. Romijn, E.; Groba, E.; Lüttig, G.; Fiedler, K.; Laugier, R.; Löhnert, E. y Garagunis, C. pp. 151-163. Theophrastus Publications. Atenas, Grecia.
- MURILLO, F. (1910). "Memoria descriptiva de las nuevas aguas minero-medicinales de Verín, manantial Cabreiroá". Imprenta Alemana, 45 pp. Madrid.
- NAKAMURA, H. (1968). "Mineral and thermal waters of Japan". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. B- Oversea Countries. pp. 45-52. Czechoslovakia.
- NATHENSON, M.; THOMPSON, J.M. y WHITE, L.D. (2003). "Slightly thermal springs and non-thermal springs at Mount Shasta, California: Chemistry and recharge elevations". *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 121, 137-153.
- NAVADA, S.V.; NAIR, A.R.; SUMAN SHARMA y KULKARNI, U.P. (1995). "Geochemical and isotope studies of the geothermal areas of central and northern India". En "Isotope and geochemical techniques applied to geothermal investigations". IAEA-TECDOC-788, pp. 63-82, Viena, Austria.
- NUÑEZ, M. (1872). "Memoria sobre las aguas termales acidulo-carbónicas sin hierro del Molinar de Carranza (Vizcaya)". Imprenta de R. Labajos, 15 pp. Madrid.

- PALACIOS y RODRIGUEZ, J. de (1881). "Apuntes acerca de los efectos de las aguas ácido carbónicas bicarbonatadas ferruginosas de Villaharta en el tratamiento de la glicosuria o diabetes sacarina." Edit. del Diario de Córdoba, 29 pp. Córdoba.
- PALOMARES, J.; TRAVESI, A. y POZUELO, M. (1998). "Análisis de la radiactividad en aguas del Balneario de Cofrentes (Valencia)". En "Hervideros de Cofrentes", pp. 43-51. Monografías de aguas minerales y mineromedicinales. Real Academia Nacional de Farmacia. Madrid.
- PARELLO, F.; ALLARD, P.; D'ALESSANDRO, W.; FEDERICO, C.; JEAN-BAPTISTE, P. y CATANI, O. (2000). "Isotope geochemistry of Pantelleria volcanic fluids, Sicily Channel rift: a mantle volatile end-member for volcanism in southern Europe". *Earth and Planetary Science Letters*, 180, 325-339.
- PAONITA, A.; FAVARA, R.; NUCCIO, P.M. y SORTINO, F. (2002). "Genesis of fumarolic emissions as inferred by isotope mass balances: CO₂ and water at Vulcano Island, Italy". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (5), 579-772.
- PARÍS, C. y ALBERT, J.F. (1976). "Sobre la génesis de aguas carbónicas de la provincia de Gerona". *Acta Geológica Hispánica*, XI (5), 124-128.
- PASTORELLI, S.; MARINI, L. y HUNZIKER, J. (1999). "Water chemistry and isotope composition of the Acquarossa thermal system, Ticino, Switzerland". *Geothermics*, 28, 75-93.
- PAUWELS, H.; FOUILLAC, C.; GOFF, F. y VUATAZ F.-D. (1997). "The isotopic and chemical composition of CO₂-rich thermal waters in the Mont-Dore region (Massif-Central, France)". *Applied Geochemistry*, 12, 411-427.
- PÉREZ, N.; NAKAI, S.; WAKITA, H.; ALBERT-BELTRÁN, J.F. y REDONDO, R. (1996). "Preliminary results on ³He/⁴He isotopic ratios in terrestrial fluids from Iberian Peninsula: seismotectonic and neotectonic implications". *Geogaceta*, 20 (4), 830-833.
- PIPER, A.M. (1944). "A graphical procedure in the geochemical interpretation of water analysis". *American Geophys. Union Trans.*, 25, 914-923.
- PLA, J.M. (1977). "Las aguas termales y mineromedicinales de Caldes de Malavella". *Analectas Farmacéutico-Gerundenses*, IX. Colegio Oficial de Farmacéuticos de Gerona.
- PLATA, A. (1994b). "Composición isotópica de las precipitaciones y aguas subterráneas de la Península Ibérica". Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, 139 pp. Madrid.
- POBLETE PIEDRABUENA, M.A. (1993). "El relieve volcánico del Campo de Calatrava (Ciudad Real)". Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Publicada por Universidad de Oviedo, 1994.
- PORTUGAL FERREIRA, M.; MARTINS, J. y MENDONÇA, J.L. (1984). "Águas minerais na zona Centro-Ibérica (Sector de Portugal): metodologia, tipologias". I Congreso Español de Geología, Tomo IV, 317-330. Segovia.
- RAICH, J.W. y POTTER, C.S. (1995). "Global patterns of carbon dioxide emissions from soil". *Global Biogeochem. Cycles*, 9, 23-26.
- RAMÍREZ, A.; RIAL, M.E. y RAMÍREZ, J.A. (2000). "El Patrimonio hidromineral de la Comunidad Autónoma de Galicia". En "Panorama Actual de las aguas minerales y minero-medicinales de España". López Geta, J.A. y Pinuaga, J.L. (Editores), pp. 331-360. Ediciones del IGME. Madrid.
- RAMOS, J.M. (1974). "Aguas minero-medicinales de Lanjarón". *Notas Hidrogeológicas*, 4, 6 pp. Universidad de Granada.
- RASOOL, I. (1993). "Système Terre". Ed. Flammarion. 121 pp. Francia.

REAL ACADEMIA ESPAÑOLA DE FARMACIA (1980).

- REDONDO, E. y MOLINA, E. (1980).** "Bosquejo morfológico de la cuenca del río Bullaque (Ciudad Real)". *Boletín Geológico y Minero de España*, 156 (III), 472-480.
- REDONDO, R.; YÉLAMOS, J.G. y YEPES, J. (1995).** "Composición química de las aguas envasadas (minerales naturales y minero-medicinales) de la España peninsular". VI Simposio de Hidrogeología. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, XX, 17-31. Sevilla.
- REDONDO, R.; IGARASHI, G. y PÉREZ, N. (1997).** "Anomalous ^{222}Rn and temperature changes prior the magnitude 5.1 earthquake of Galicia on May 22, 1997". *Eos*, Transactions, American Geophysical Union, November 18, 1997. 78 (46), 490.
- REDONDO, R. y YÉLAMOS, J.G. (2000).** "Hidrogeoquímica convencional e isotópica de las aguas carbónicas de Cataluña". *Geogaceta*, 27, 100-103.
- RENAULT, P. (1971).** "La formation des cavernes". Versión española (1971) "La formación de las cavernas". Ed. Oikos-tau, 125 pp. Barcelona.
- RIEDLE, K. (1985).** "The table waters of Loutraki with CO_2 or a "still waters" that have been purified by adding ozone or silver". Eds. Romijn, E.; Groba, E.; Lüttig, G.; Fiedler, K.; Laugier, R.; Löhnert, E. y Garagunis, C., pp. 199-203. Theophrastus Publications. Atenas, Grecia.
- RIHS, S. y CONDOMINES, M. (2002).** "An improved method for Ra isotope (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra) measurements by gamma spectrometry in natural waters: application to CO_2 -rich thermal waters from the French Massif Central". *Chemical Geology*, 182, 409-421.
- RODRÍGUEZ ESTRELLA, T.; MORA, V. y GÓMEZ DE LAS HERAS, J. (1983).** "Principales características de la piezometría en las Cuencas Baja del Segura y costeras de Alicante". III Simposio de Hidrogeología. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, IX, 529-547. Madrid.
- RODRÍGUEZ ESTRELLA, T.; GARCÍA LÁZARO, U. y ALBACETE, M. (1987).** "Problemática de la presencia de gases en las aguas subterráneas del Valle del Guadalentín". IV Simposio de Hidrogeología. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, XII, 117-137. Palma de Mallorca.
- RODRÍGUEZ GORDILLO, J.; VELILLA, N. y FERNÁNDEZ RUBIO, R. (1981).** "Hidroquímica y termalismo de las aguas de Lanjarón". *I Simposio del Agua en Andalucía*, Tomo 1, 501-515. Granada.
- ROLANDI, M.; PINEDA, A.; BLASCO, O.; MAESTRO, M.T. y PEÑA, E. (2001).** "Funcionamiento hidrogeológico de la cuenca del río Jabalón entre Granátula y Moral de Calatrava (Ciudad Real)". *VII Simposio de Hidrogeología*. *Hidrología y Recursos Hidráulicos*, XXIII, 427-436. Murcia.
- ROLLINSON, H. (1993).** "Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation". Longman Geochemistry Series. Longman Scientific and Technical. Gran Bretaña.
- ROWLANDS, R. (2001).** "Message in a bottle". *Soft Drinks International*, July, 26-27.
- RUAYA, J.R.; BUENVIAJE, M.M.; SOLIS, R.P. Y GONFIANTINI, R. (1995).** "Chemical and isotopic studies of fluids in the Bacon-Manito geothermal field, Philippines". En "Isotope and geochemical techniques applied to geothermal investigations". IAEA-TECDOC-788, pp. 185-208. Viena.
- RUIZ HERNÁNDEZ, J.M. y DIAZ MUÑOZ, J.A. (2000).** "Las aguas minerales como patrimonio histórico de la provincia de Burgos". Congreso Internacional para la Defensa del Patrimonio Geológico y Minero", 11 pp. Jaén.

- RUSCITTO, D.M. (2003). "Carbonated mineral springs of Saratoga Springs, New York": mixing end members and water-rock interactions". 38th Annual Meeting of the Geological Society of America (GSA). March 27-29, 2003. 25, 44.
- SALVATI, R. y SASOWSKY, I.D. (2002). "Development of collapse sinkholes in areas of groundwater discharge". *Journal of Hydrology*, 264, 1-11.
- SÁNCHEZ FERRÉ, J. (1992). "Guía de establecimientos balnearios de España". Ediciones del M.O.P.T. 357 pp. Madrid.
- SÁNCHEZ NAVARRO, J.A. (2000). "Las aguas termales de Aragón: estudio geotérmico". Publicación del Consejo de Protección de la Naturaleza de Aragón. Serie Investigación, N° 23, 176 pp.
- SANZ, E. (1999). "Las aguas subterráneas en Soria". Colección Temas Sorianos, N° 39, 368 pp. Ediciones de la Diputación Provincial de Soria.
- SANZ, M.; BACH, J. y TRILLA, J. (1982): Aplicación del oxígeno-18 al sistema kárstico de Bañolas-La Garrotxa (Gerona). *Reunión monográfica sobre el karst de Larra*, 243-255.
- SARRIONANDÍA, M. (1990). "Las aguas medicinales en Bizkaia". Enciclopedia del País Vasco. 3, 203-218. Editorial Etor, San Sebastián.
- SAZ PEIRÓ, P. (1992). "Fuentes minero-medicinales de la provincia de Huesca". Instituto de Estudios Alto-Aragoneses, Diputación de Huesca. 102 pp. Huesca.
- SCHLESSINGER, W.H. y ANDREWS, J.A. (2000). "Soil respiration and the global carbon cycle". *Biogeochemistry*, 48, 7-20.
- SCHOFIELD, S. y JANKOWSKI, J. (1998). "The origin of sodium-bicarbonate groundwaters in a fractured aquifer experiencing magmatic carbon dioxide degassing, the Ballimore region, central New South Wales, Australia". *Proceeding of the 9th. International Symposium on water-rock interaction, WRI-9*, pp. 271-274.
- SEINFELD, J. y PANIS, S. (1997). *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley Interscience. 1326 pp.
- SERVICIO GEOLÓGICO DE OBRAS PUBLICAS-DIPUTACION FORAL DE NAVARRA (1982). "Las aguas subterráneas de Navarra. Proyecto Hidrogeológico". 229 páginas. Burlada. Navarra.
- SERVICIO GEOLÓGICO DE OBRAS PUBLICAS-INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA (1990). "Unidades Hidrogeológicas de la España peninsular e Islas Baleares. Síntesis de sus características y mapa a escala 1:1.000.000". *Bol. de Inf. y Est. del SGOP*, 52, memoria 32 pp. Madrid.
- SIEGEL, D.I.; LESNIAK, K.A.; STUTE, M. y FRAPE, S. (2004). "Isotopic Geochemistry of the Saratoga springs: Implications for the origin of solutes and source of carbon dioxide". *Geology*, 32 (3), 257-260.
- SILVER, P.G. y WAKITA, H. (1996). "A search for Earthquake Precursors". *Science*, 273, 77-78.
- SOLÉ SABARÍS, L. (1946). "Características hidrogeológicas de los manantiales carbónicos de Gerona llamados font picants". *Anales del Instituto de Estudios Gerundenses*, 1, 236-269
- SOLÍS, L., ALBACETE, M. y RODRÍGUEZ ESTRELLA, T. (1994). "Evolución hidrogeoquímica en el acuífero Alto Guadalentín a consecuencia de su explotación intensiva". *Congreso sobre Análisis y Evolución de la Contaminación de las Aguas Subterráneas*. 2, 207-227. Alcalá de Henares.
- STIFF, H.A. (1951). "The interpretation of chemical water análisis by means of patterns". *Journal Petroleum Technology*, 3, No 10. Section 1, 15-16.

- STOBER, I. Y BUCHER, K. (1999). "Deep groundwater in the crystalline basement of the Black Forest region". *Applied Geochemistry*, 14, 237-254.
- STUDLICK, R.J. y BAIN, R. (1980). "Bottled waters-expensive ground water". *Groundwater*., Vol. 18, No. 4, 340-345.
- STUMM, W. y MORGAN, J.J. (1970). "Aquatic chemistry". Wiley Interscience.
- SUÁREZ CABALLERO, F. (1990). "Una fuente de salud" en "El manantial. El libro del agua", pp. 48-69. Menfis Editores. Madrid.
- SURESH, B. y ISHIKAWA, Y. (2003). "Carbon Dioxide", Chemical Economic Handbook Report. SRI Consulting. EE.UU.
- TELEKI, N., MUNTEANU, L., STOICESCU, C., TEODOREANU, E. y GRIGORE, L. (1985). "Spa treatment in Romania". Sport-Turism Publishing House. 305 pp. Bucarest, Rumanía.
- TONANI, F. (1980). "Etude preliminaire des gaz geothermiques dans le graben du Valles, la depression de La Selva, Les Gabarres, le massif volcanique D'Olot et les Pyrenees Orientales". Número de registro interno del IGME: 00719.
- TORTOSA, J. (1986). "Termalismo y aguas minero-medicinales en Andalucía". I Congreso del Agua en Andalucía, I, 533-537. Granada
- TSUNOGAI, U. y WAKITA, H. (1995). "Precursory Chemical Changes in groundwater: Kobe Earthquake, Japan". *Science*, 269, 61-63.
- URBA, J. (2001). "Thermal mineral water springs in Karlovy Vary". En "Mineral and Thermal Groundwater Resources", Eds. M. Albu, D. Banks y H. Nash. pp. 176-182. Chapman and Hall, Londres.
- URKIA, J.M. (1989). "Las aguas medicinales en Guipuzkoa". *Enciclopedia del País Vasco*. 1, 187-189. Editorial Etor, San Sebastián.
- URKIA, J.M. (1990). "Balnearios y fuentes medicinales de Alava/Araba". *Enciclopedia del País Vasco*. 5, 143-150. Editorial Etor, San Sebastián.
- URKIA, J.M. (1991). "Balnearios y fuentes minero-medicinales de Navarra". *Enciclopedia del País Vasco*. 7, 213-224. Editorial Etor, San Sebastián.
- VALENTINO, G.M. y STANZIONE, D. (2003). "Source processes of the thermal waters from Phlegraen Fields (Naples, Italy) by means of the study of selected minor and trace elements distribution". *Chemical Geology*, 194, 245-274.
- VARSÁNYI, I.; KOVÁCS, L.O.; KÁRPÁTI, Z. y MATRAY, J.M. (2002). "Carbon forms in formation waters from the Pannonian Basin, Hungary". *Chemical Geology*, 189, 165-182.
- VASELLI, O.; MINISSALE, A.; TASSI, F.; MAGRO, G.; SEGHEDEI, I.; IOANE, D. Y SZAKAS, A. (2002). "A geochemical traverse across the Eastern Carpatians (Romania): constraints on the origin and evolution of the mineral water and gas discharges". *Chemical Geology*, 182, 637-654.
- VEHÍ CASELLAS, M. (2001). "Geología ambiental de la depresión de La Selva". Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona.
- VENGOSH, A.; HELVACI, C. y KARAMANDERESI, I.H. (2002). "Geochemical constraints for the origin of thermal waters from western Turkey". *Applied Geochemistry*, 17, 163-183.



- VILANOVA, E.; MAS-PLA, J. y MENCIO, A. (2001). "Procesos hidrogeoquímicos en el macizo de las Gavarres y áreas adyacentes (NE Cataluña)". Conferencia Int. "Las caras del agua". Septiembre 2001. Barcelona.
- VILLAGRA, M.J. (1987). "Hidroquímica de aguas termales y mineromedicinales del País Vasco". Tesis Doctoral. Universidad de Bilbao.
- VILLAGRA, M.J.; GÓMEZ, G.; CRUZ-SAN JULIÁN, J. y ROMERO, F. (1989). "Hidroquímica de aguas termales y mineromedicinales del País Vasco". *Tecnología del Agua*, 55, 23-32.
- VILLANÚA, L. (1998). "Balneario de Hervideros Cofrentes. Antecedentes y generalidades". En "Hervideros de Cofrentes", pp. 25-42. Monografías de aguas minerales y mineromedicinales. Real Academia Nacional de Farmacia. Madrid.
- VYLITA, B. (1985). "New tapping boreholes in Carlsbad". En "Geothermics, thermal-mineral waters and hydrogeology". Eds. Romijn, E.; Groba, E.; Lüttig, G.; Fiedler, K.; Laugier, R.; Löhnert, E. y Garagunis, C., pp. 205-218. Theophrastus Publications. Atenas, Grecia.
- WALKER, B.G. (1968). "Springs of deep seate origin in Tanzania". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. B- Oversea Countries. pp. 171-180. Checoslovaquia.
- WALSH, J. (1968). "Mineral and thermal waters of Kenya". En Report of the Twenty-Third Session of the International Geological Congress. Proceedings of Symposim II: Mineral and Thermal Waters of the World. B- Oversea Countries. pp. 105-110. Checoslovaquia.
- WEINLICH, F.H.; BRÄUER, K.; KÄMPF, H.; STRAUCH, G.; TESAR, J. y WEISE, S.M. (1999). "An active subcontinental mantle volatile system in the western Eger rift, Central Europe: Gas flux, isotopic (He, C, and N) and compositional fingerprints. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (21), 3653-3671.
- WEISE, S. M.; BRÄUER, K.; KÄMPF, H.; STRAUCH, G. y KOCH, U. (2001). "Transport of mantle volatiles through the crust traced by seismically released fluids: a natural experiment in the earthquake swarn area Vogtland/NW Bohemia, Central Europe". *Tectonophysics*, 336, 137-150.
- WEXTEEN, P.; JAFFÉ, F.C. y MAZOR, E. (1988). "Geochemistry of cold CO₂-rich springs of the Scuol-Tarasp region, Lower Engadine, Swiss Alps". *Journal of Hydrology*, 104 (1-4), 77-92.
- WHITTLESEY, L.H. (2003). "The Changing Face of Apollinaris Spring". *Yellowstone Science*, 11 (1), 2-9.
- XU, S.; NAKAI, S.; WAKITA, H.; WANG, X. y FENG, X. (1997). "Effects of hydrothermal processes on the chemical and isotopic composition of mantle-derived gases in SE China". *Geothermics*, 26 (2), 179-192.
- XUNTA DE GALICIA (1995). "Las aguas minerales en Galicia". Consellería de Industria e Comercio. 205 pp. La Coruña.
- YÉLAMOS, J.G.; REDONDO, R. y YEPES, J. (1995). "Consideraciones hidrogeológicas sobre las aguas envasadas de la España peninsular". VI Simposio de Hidrogeología. *Hidrogeoquímica y Recursos Hidráulicos*, XX, 3-16. Sevilla.
- YÉLAMOS, J.G.; REDONDO, R.; CASTRO, F. de ; GALVÁN, A.; MARTÍNEZ-RUBIO, J.; REBOLLO, L.; RUAÑO, P.; SENDEROS, A. y VILLARROYA, F.L. (1999). "Hidrogeoquímica y microbiología en los Hervideros de Campo de Calatrava (Ciudad Real). *Geogaceta*, 26 (1999), 115-118.

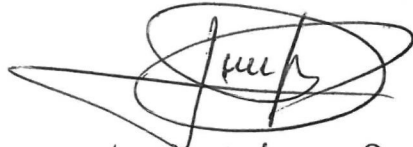
- YEPES, J. (1990).** "Síntesis hidrogeológica general de las aguas minerales de España". Tesis de Licenciatura. Memoria, 161 pp. Facultad de Geología. Universidad Complutense. Madrid.
- YOSHIMURA, K.; NAKAO, S.; NOTO, M.; INOKURA, Y.; URATA, K.; CHEN, M. y LIN P. W. (2001).** "Geochemical and stable isotope studies on natural water in the Taroko Gorge karst area, Taiwan. Chemical weathering of carbonate rocks by deep source CO₂ and sulfuric acid". *Chemical Geology*, 177, 415-430.
- ZANASI, A. y BRAZZOROTTO, C. (2000).** "Guida alle acque minerali italiane in bottiglia". IV Edizione. 174 pp. GM Servizi S.A.S. Ferrara, Italia.
- ZHANG, Y. (1996).** "Dynamics of CO₂-driven lake eruptions". *Nature* 379, 57-59.
- ZUURDEEG, B.W. y VAN DER WEIDEN, M.J.J. (1985).** "Geochemical aspects of European bottled waters" in *Geothermics, termal-mineral waters and Hydrogeology*. 235-264. Theophostus Publishers Athens.
- www.apollinaris.de (2003).**
- www.brgm.fr (2003).**
- www.cure-thermale-royat.com (2003).**
- www.icwwa.org (2003).**
- www.mineralwaters.org (2002)**
- www.royat.fr (2003).**
- www.vulcan.wr.usgs.gov/volcanoes/california/SaltonButtes (2003).**



Reunido el tribunal que suscribe en el día
de la fecha, acordó calificar la presente Tesis
doctoral con SOBRESALIENTE "CON LADE"

MADRID 16-07-2007

EL PRESIDENTE



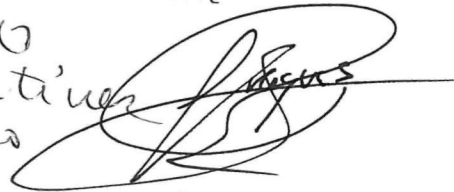
LUIS LÓPEZ BELLIDO

VOCAL

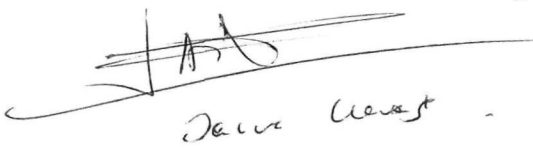
VOCAL

VOCAL
Miguel Lo
Pedro E. Martínez
A/fans

EL SECRETARIO



LUIS J. ARAGUAS



Juan Carlos

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MADRID



5409896642